BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

SALPETERSAUREN

QUECKSILBEROXYDULSALZE

(MERCURONITRATE).

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG

VORGELEGT

VON

WILHELM REUSS

AUS GRÜNBERG IN HESSEN.

1886.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

SALPETERSAUREN

QUECKSILBEROXYDULSALZE

(MERCURONITRATE).

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG

VORGELEGT

VON

WILHELM REUSS

AUS GRÜNBERG IN HESSEN.

1886.

SEINEM VEREHRTEN ABTHEILUNGSCHEF

HERRN

MEDICINALRATH PROFESSOR DR. R. OTTO

IN AUFRICHTIGER HOCHACHTUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Die Arbeiten sind während meiner Thätigkeit als Assistent im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule zu Stuttgart 1881 begonnen und im Laboratorium für allgemeine und pharmaceutische Chemie der Herzoglich technischen Hochschule zu Braunschweig zu Ende geführt worden.

Meinen verehrten früheren Chefs, den Herren Professor Dr. O. Schmidt und Medicinalrath Professor Dr. Rob. Otto, sage ich an dieser Stelle für die wohlwollende Rathertheilung während der Arbeit meinen wärmsten Dank.

Braunschweig, im December 1885,

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0036

Einleitung.

Beim Unterrichten der Praktikanten im Laboratorium, sowie bei der Vorbereitung zu Vorträgen über Metallchemie, fiel es mir auf, dass die Angaben der gebräuchlichsten Lehrbücher der anorganischen Chemie über Mercuronitrate (basische wie neutrale) betreffs deren Existenz, Darstellung, Zusammensetzung und Krystallwassergehalt wenig Uebereinstimmung zeigen.

Um mich näher zu orientiren, suchte ich die Quellen auf, aus denen sie geschöpft haben und fand, dass Gerhardt, Gmelin, Kane, Lefort, Marignac und Mitscherlich in erster Linie die Autoren waren, welche sich besonders mit diesem Gegenstand beschäftigt und ihre Untersuchungen und Beobachtungen hierüber,

Gerhardt. Comp. chim. 1849, 225.
Annal. Chem. Pharm. 72, 74.
J. B. 1849. 287.
Kane. Annal. chim. phys. 72, 252.
Lefort. J. Pharm. [3], 8, 5.
Annal. Chem. Pharm. 56, 247.
Marignac. Annal. chim. phys. [3], 27.
desgl. (321—332.)
Annal. Chem. Pharm. 72, 61.
J. B. 1849. 287.
Mitscherlich. Poggend. Annal. 9, 387.

niedergelegt haben.

Weiter haben: Buchholz, Fr. Jahn (Annal. d. Pharm. 21, 149), Scheele (Opusc. 2, 165) und Wittstock über diese Salze geschrieben und Rammelsberg und Descloiseaux krystallographische Bestimmungen darüber angestellt.

Kurzer Ueberblick des in der Literatur über Mercuronitrate Vorhandenen.

I. Neutralsalz.

a. Darstellungen.

1. Quecksilberüberschuss wird mit kalter, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. von 1,42 spec. Gew. mit 1—2 Vol. Wasser) zusammengebracht, bis sich kurze Säulen gebildet haben. (Lefort.)

2. Quecksilber und Salpetersäure wie bei Darstellung 1 zusammengebracht und gekocht, bis sich das Volum auf die Hälfte vermindert hat. (Lefort.)

3. Quecksilberüberschuss mit Salpetersäure (1 Vol. mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt) gelinde erwärmt, nachdem die Einwirkung grösstentheils vorüber ist, abgegossen und abgekühlt. Es schiesst dann Neutralsalz gewöhnlich zuerst an. (Marignac.)

4. Quecksilber in einem Ueberschuss warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung scheidet beim Erkalten wie Abdampfen Neutralsalz im ersten Fall in rhombischen Tafeln aus. Im anderen Falle (also beim Abdampfen Rs.), besteht die erste Krystallisation aus geradrhomb. Prismen von Salz $a\ \gamma$ (das ist nach Gerhardt, $(Hg^2O)^3$, $(N^2O^5)^2$, (H^2O), also $^2/_3$ bas. Salz), welche sich indess beim Liegen in der sauren Mutterlauge in Neutralsalz verwandeln. (Gerhardt.)

5. Man löst Quecksilber in starker, erhitzter Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ein, wobei gleichzeitig Oxydsalz gebildet wird, verreibt den Rückstand mit Quecksilber und wenig Wasser, löst das Gemenge in heissem Wasser mit wenig Salpetersäure, filtrirt und lässt erkalten. (Buchholz.)

Gmelin-Kraut (VI. Auflage, p. 806—810) machen zu Darstellung 1 die Bemerkung: „Bei längerem Stehen würden sich diese Krystalle in basisches Salz verwandeln", indem sie hierbei auf zwei von Mitscherlich gegebene Darstellungsweisen hinweisen (vid. p. 14 dieser Arbeit), von denen die erste mit der hier sub 1 angeführten Darstellung übereinstimmt, durch welche Mitscherlich aber $^2/_3$ basisches Salz erhalten haben will.

b. Beschreibung.

Kurze, wasserhelle Säulen. (Mitscherlich.)

Rhombische Tafeln von einem monoklinen Prisma sich ableitend, zuweilen, besonders aus oxydhaltigen Lösungen, erhält man gefurchte, nach der schiefen Basis spaltbare, sechsseitige Prismen. (Gerhardt.)

Rhomboëder. (Lefort.)

Die Krystalle sind monoklin, in der Regel von pyramidalem Habitus. (Es folgt genaue, krystallographische Beschreibung.) (Marignac.)

Die von Lefort dargestellten und von Descloiseaux, aus Mangel an gutem Beobachtungsmaterial, als rhombische Combinationen bestimmten Krystalle, gehören dieser Verbindung an und sind, wie von ihm (Marignac) angegeben, zu bestimmen. (Marignac.)

Verwittert allmälig an der trocknen Luft, bisweilen luftbeständig. Hält gewöhnlich viel Mutterlauge eingeschlossen. (Marignac.)

Verliert alles Wasser an der Luft, rascher im Vacuum neben Schwefelsäure. Schmilzt bei 70°. (Lefort.)

Schmilzt leicht. (Gerhardt.)

Mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben liefert es ein Filtrat, welches weder Quecksilber noch freie Säure enthält, und lässt Calomel fallen. (C. S. Mitscherlich.)

Es löst sich in wenig warmem Wasser vollständig, mit mehr warmem Wasser löst sich saures Salz unter Abscheidung von Salz $(Hg^2O)^2$, (N^2O^5), (also $^1/_2$ basischem Mercuronitrat), und dieses wird dann noch weiter zersetzt. In Wasser mit wenig Salpetersäure löst es sich vollständig als saures Salz,

welches die Haut im Lichte dauernd purpurn, später schwarz färbt. (Proust.)

Mit Cyanwasserstoff scheidet es metallisches Quecksilber ab. (Scheele.)

Analysen des Neutralsalzes.

Im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. (Marignac.)

		Berechnet	Gefunden
Hg^2O	= 416 =	79,39 %	= 79,09 %
N^2	= 28 =	5,34 „	= 5,56 „
O^5	= 80 =	15,27 „	= — „
H^2O	= — =	— „	= 0,54 „

Gepulvert und gepresst.

		Berechnet	Gefunden: Mitscherlich.	Gerhardt.	Marignac.
Hg^2	= 400 =	71,43 %	= 70,94 % =	71,05 % =	—
N^2	= 28 =	5,00 „	= 5,07 „ =	— =	—
O^6	= 96 =	17,14 „	= — =	— =	—
$(H^2O)^2$	= 36 =	6,43 „	= — =	— =	6,73 %.

Lefort, welcher 69,0 % Quecksilber und 6,93—7,25 % Stickstoff im lufttrocknen Salz fand, gibt dafür die Formel $(Hg^2O)^4$, $(N^2O^5)^2$, $11(H^2O)$.

Nach ihm verliert das Salz 7,13 % Wasser im Vacuum neben Schwefelsäure, doch gibt er keine Wasserbestimmung für das getrocknete Salz.

II. Basische Salze.

a. Bas. $^2/_4$ Salz = $(Hg^2O)^2$, (N^2O^5), (H^2O).

Darstellungen.

1. Man wäscht gepulvertes Neutralsalz oder auch basisches $^3/_4$ resp. $^2/_3$ Salz wiederholt mit kaltem Wasser, bis es sich hell citronengelb gefärbt hat. Beim Kochen tritt die gelbe Färbung rascher ein, doch enthält das gelbe Salz in diesem Fall oft reducirtes metallisches Quecksilber. Durch Zusatz von etwas Kali zum Waschwasser erhält man mehr Salz, doch weniger schön gefärbt und weniger rein. (Kane.)

2. Zersetzt man das Neutralsalz durch wenig Wasser, so bildet sich allmälig ein weisses, krystallinisches Salz (wahrscheinlich basisches $^{3}{}_{5}$ Salz) (vid. Salz 70 p. 43 d. Arb. Rs.). Durch viel Wasser entsteht schwefelgelbes Salz, fast vollständig unveränderlich beim Behandeln mit kaltem Wasser. Bei etwa 40° C. ist es zu trocknen. (Marignac.)

3. Bei längerem Stehen von Neutralsalz scheidet sich, auf dessen Krystallen, gelbes Salz in nadelkopfgrossen Krystallen ab. (Kane.)

4. Kocht man das neutrale Salz mit Wasser, bis der Rückstand grau geworden, und verdampft das Filtrat, welches nur eine Spur Oxydsalz enthält, so erhält man kleine, citronengelbe Krystallschuppen, welche Oxydul neben Oxyd enthalten. Dieses Salz ist vielleicht identisch mit dem von Kane nach 3. hergestellten. (Gmelin.)

Eigenschaften.

Gibt beim Erhitzen rothe Dämpfe und Tropfen von Salpetersäure und hinterlässt (Hg O).

Bei längerem Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein graues Pulver, vorzüglich aus Quecksilberkügelchen bestehend, während das Wasser salpetersaures Quecksilberoxyd enthält. (Kane.)

Es wird beim Kochen mit Wasser schwarz. (Marignac.)

Es zersetzt und schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, wird durch Barytwasser zu einem schwarzen Pulver verwandelt, welches mit Salzsäure, Calomel und eine Lösung von Quecksilberchloryd liefert. (H. Rose.)

Analysen.

		Gefunden		
	Berechnet	Kane	Donovan	Marignac.
$(Hg^2O)^2$	= 832 = 86,85 %	= 86,45 %	= 88,6 %	= 86,76 %
N^2	= 28 = 2,92 „	= —	= —	= 3,03 „
O^5	= 80 = 8,35 „	= —	= —	= — „
(H^2O)	= 18 = 1,88 „	= —	= —	= 2,06 „

b. Basisches $^3/_5$ Salz $(Hg^2O)^5$, $(N^2O^5)^3$, $(H^2O)^2$.

Darstellungen.

1. Man erhitzt Quecksilberüberschuss mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf 40—80°. (Lefort.)

2. Man versetzt die Lösung des Neutralsalzes mit halbgesättigtem kohlensauren Kali, bis der Niederschlag gleichmässig wird und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. (Lefort.)

3. Man verdampft das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilberüberschuss in der Wärme, zur Trockne, zieht mit kochendem Wasser aus und lässt den Auszug erkalten. (Lefort.)

4. Man vertheilt das Neutralsalz in wenig Wasser, erhitzt zum Sieden und lässt das Filtrat erkalten. (Gerhardt.)

5. Beim Behandeln von Neutralsalz oder $^3/_4$ basischem Salz (Marignac) mit kaltem Wasser erhält man ein weisses oder hellgelbes Pulver des $^3/_5$ Salzes. (Gerhardt.)

6. Zersetzt man Neutralsalz durch wenig Wasser, so bildet sich ein weisses krystallinisches Salz dieser Zusammensetzung (Marignac). (Vid. pag. 11 d. Arb. sub 2.)

7. Man kocht die Lösungen oder Mutterlaugen des neutralen oder $^1/_2$ basischen Salzes mehrere Stunden mit Quecksilber unter Ersatz des verdampfenden Wassers und lässt erkalten. (Marignac.)

8. Man lässt die Krystalle des Neutralsalzes oder des $^3/_5$ bas. Salzes in ihrer kalten Mutterlauge mit Quecksilber in Berührung. (Marignac.)

Beschreibung.

Schiefe Prismen, wenig an der Luft veränderlich. (Lefort.)

Schön glänzende Prismen, farblos, gewöhnlich etwas gelblich. (Gerhardt.)

Vollständig farblose, oft zolllange, harte, glänzende, weder im Vacuum noch bei 100° C. (ausser nach sehr langer Zeit) veränderliche, trikline Krystalle. (Marignac.)

Die Krystalle von prismatischem Habitus sind sehr reich an Flächen. (Marignac.)

Marignac hat genaue Messungen vorgenommen, die Gerhardt bestätigt.

Analysen.

	Berechnet.	Gefunden Lefort.	Marignac.	Gerhardt.
Hg^{10} =	2000 = 81,97 %	= 81,91 %	= 81,88 %	= 82,03 %
N^6 =	84 = 3,44 „	= 3,3 „	= 3,45 „	= —
O^{20} =	320 = 13,11 „	= —	= —	= —
$(H^2O)^2$ =	36 = 1,48 „	= —	= 1,73 „	= 2,1 „

Lefort gibt die Zusammensetzung $(Hg^2O)^2$, (N^2O^5), $(H^2O)^2$ an.

Gerhardt = $(Hg^2O)^2$, (N^2O^5), (H^2O). Er betrachtet das unter *a* hier angeführte basische Salz als die amorphe Form dieses Salzes.

c. Basisches 3/4 Salz $(Hg^2O)^4$, $(N^2O^5)^3$, (H^2O).

Darstellungen.

1. Erwärmt man Quecksilberüberschuss gelinde mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. und 2—3 Vol. Wasser) und dekantirt, nachdem die Einwirkung schwächer geworden ist, so setzt die Flüssigkeit grosse, prismatische Krystalle des neutralen Salzes ab, welche, mit der Mutterlauge und Quecksilberüberschuss erwärmt, sich auflösen und beim Erkalten obiges Salz abscheiden.

Wird dieses wieder mit der Mutterlauge erwärmt, so erhält man schliesslich Krystalle von bas. 3/5 Salz.

Zuweilen erhält man unmittelbar Krystalle des 3/5 Salzes nach dem Neutralsalz. Ueberhaupt scheint sich die Verbindung des bas. 3/4 Salzes am schwierigsten zu bilden. Concentrirte Flüssigkeiten scheinen ihrer Bildung am günstigsten zu sein. (Marignac.)

2. Die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure setzt häufig statt des neutralen Salzes gerade, rechtwinklige Prismen ab, welche in der sauren Mutterlauge ihre Form ändern und in Neutralsalz übergehen. (Gerhardt.)

3. Man kocht 1 Theil Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., mit fünf Theilen Wasser verdünnt, mit überschüssigen Queck-

silber 5 bis 6 Stunden und ersetzt das verdampfende Wasser. Bei kürzerem Kochen setzt sich das bas. $^3/_5$ Salz ab. (Lefort.)

Beschreibung.

Vollständig farblose, glänzende und durchsichtige, platte Nadeln oder Prismen.

Die Krystalle sind immer lang und dünn und gehören dem rhombischen System an. Rammelsberg hat dieselben genau bestimmt, ebenso Marignac[1]). Verwittert weder an der Luft noch im Vacuum. Bei 100° erhalten die Krystalle sich einige Zeit, werden dann gelb und verlieren an Gewicht. (Marignac.)

Analyse.

	Berechnet.			Gefunden		
				Lefort.	Gerhardt.	Marignac.
Hg^8	= 1600	= 79,76 %	=	79,67 %	= 79,14 %	= 79,31 %
N^6	= 84	= 4,19 „	=	4,05 „	= —	= 4,32 „
O^{19}	= 304	= 15,15 „	=	—	= —	= —
H^2O	= 18	= 0,90 „	=	—	= 1,9 „	= 1,22 „

Lefort gibt nach seinen Analysen dem Salz die Formel:

$$(Hg^2O)^6, (N^2O^5)^4, 3(H^2O).$$

Marignac behauptet auf Grund von Messungen die Descloiseaux an Lefort's Krystallen vorgenommen hat, sowie aus den Ergebnissen der Lefort'schen Analysen, dass sein Salz mit dem $^3/_4$ basischen übereinstimme.

Gerhardt gibt die Formel:

$$(Hg^2O)^3, (N^2O^5)^2, (H^2O) \text{ für dieses Salz.}$$

Mitscherlich will erhalten haben:

1. bei längerem Stehen von kalter, verdünnter Salpetersäure mit Quecksilber und zwar so lange, bis die zuerst gebildeten Krystalle des neutralen Salzes durch die des basischen ersetzt sind;

2. bei gelindem Erwärmen des Neutralsalzes mit Quecksilberoxydul und schwach salpetersäurehaltigem Wasser;

---

[1]) Rammelsberg, krystallographische Chemie, Berlin 1855, 118.

zwei Salze identischer Zusammensetzung von der Formel $(Hg^2O)^3$, $(N^2O^5)^2$, $(H^2O)^3$. Er behauptet jedoch, dass sie verschiedene Krystallform besitzen.

Mitscherlich fand durch Analyse bei seinem nach Darstellungsmodus 1. erhaltenen Salz:

78,89 % Hg und 3,68 % N.

bei dem nach 2. erhaltenen Salz:

79,6 % Hg und 3,68 % N.

Gerhardt widerspricht dem und glaubt, dass Mitscherlich $^3/_5$ Salz vor sich gehabt habe, das sich nach seiner Ansicht nach Methode 2 Mitsch. bildet.

Nach Gerhardt's Ansicht sind alle in der Hitze ausgeführten Bestimmungen des Quecksilbers, durch Verdampfen 1—1,5 % zu niedrig ausgefallen.

Gerhardt wog bei seinen Analysen das Quecksilber als Metall und Oxyd, Lefort als Metall, Marignac als Oxyd. Bei den von Marignac angewendeten Vorsichtsmassregeln beim Glühen ist ein so grosser Verlust, wie Gerhardt angibt, nicht gut denkbar.

Die Zahlen von Mitscherlich, der das Quecksilber als Metall, sowie auch auf nassem Wege durch Zinnchlorür bestimmte, stimmen für das Neutralsalz mit denen von Gerhardt und Marignac ziemlich überein. (Es ist aber nicht klar ersichtlich, ob die Autoren auch dasselbe Individuum, bezüglich des Krystallwassergehaltes vor sich hatten? Rs.)

Marignac's Stickstoffbestimmungen, die für die streitigen Salze mit grossen Mengen Substanz ausgeführt wurden, sind von seinen Quecksilberbestimmungen jedenfalls durchaus unabhängig.

Die Durchsicht einiger namhaften chemischen Zeitschriften, die über alles Neue auf dem Gebiet referiren, ergab, dass bis in die neueste Zeit Veröffentlichungen von Originalarbeiten über diesen Gegenstand nicht mehr stattgehabt haben.

Einleitung II. Theil.

Ueber die seitherigen Bestimmungsmethoden der näheren Bestandtheile der Mercuronitrate.

Bei keinem der aufgeführten Salze sind die Autoren in voller Uebereinstimmung, nicht einmal beim Neutralsalz, wenigstens was dessen Krystallwassergehalt anbelangt.

Ueber die basischen Salze gehen die Ansichten, wie aus dem Vorangeführten ersichtlich, ihre Herstellung, Zusammensetzung und Beschreibung betreffend, sehr weit auseinander, ja sie widersprechen sich direct in mehreren Fällen.

Der Hauptgrund für die Verschiedenheit der Ansichten über die Zusammensetzung der Salze ist in erster Linie in der nicht genügenden Feinfühligkeit der angewandten Bestimmungsmethoden zur Ermittlung der näheren Bestandtheile zu suchen.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf trocknem Wege als Oxyd oder Metall schliesst die Gefahr von Verlusten durch Verdampfung, selbst bei Anwendung der stattgehabten Vorsichtsmassregeln nicht ganz aus. Wenn dieselben auch nicht so gross sind, wie Gerhardt annimmt, so erscheint mir die Methode für die durch diese Arbeit nachgewiesene, erkleckliche Reihe basischer Salze mit vielfach differirendem Krystallwassergehalt, — (von denen die Autoren eine Anzahl, ihrer angegebenen Darstellungsweise nach zu schliessen, in Händen gehabt haben) doch nicht scharf genug, da der Procentgehalt an Quecksilber bei vielen sehr nahe bei einander liegt.

Die Quecksilberbestimmungen der vorgeführten Analysen sind noch als die besten und übereinstimmendsten, gegenüber denen der anderen Bestandtheile der Salze zu bezeichnen.

Der Salpetersäuregehalt der Salze ist allgemein durch Bestimmung des Stickstoffs als Element ermittelt.

Die kleine Procentzahl und infolgedessen geringe Differenz der sich für den Stickstoff durch Berechnung aus dem Gewicht der zu bestimmenden Salze ergebenden Zahlen, machen es erklärlich, dass, wenn man die Fehlerquellen bei Ausführung

dieser Bestimmung in Betracht zieht, absolut zweifellose Schlüsse betreffs des Salpetersäuregehaltes sich daraus nicht ziehen lassen.

Ueber die in den basischen Salzen vorhandenen Hydroxylgruppen geben die erwähnten Bestimmungsmethoden direct gar keinen Aufschluss.

Bei ganz zuverlässiger Ermittlung von Quecksilber und Stickstoff (resp. der aus diesem berechneten Salpetersäuremenge) würden sich die Hydroxylgruppen als Differenz mit dem Krystallwasser zusammen gefunden haben und sich leicht berechnen lassen.

Die Autoren geben alle, mit Ausnahme von Lefort und Mitscherlich, und diese nur in zwei Fällen, sämmtliche basischen Salze ohne eigentliches Krystallwasser an, sodass schon aus diesem Grunde allein eine scharfe Berechnung des Molekulargewichts und daraus der näheren Bestandtheile zur Formelaufstellung unmöglich ist.

Eigene Bestimmungsmethoden zur Ermittelung der näheren Bestandtheile der Mercuronitrate.

Die Methode, deren ich mich zur Bestimmung der näheren Bestandtheile der dargestellten Salze bediente, zeichnet sich durch Einfachheit der Ausführung und, wie vielfache Versuche dargethan, durch grosse Schärfe und Uebereinstimmung der Resultate aus. Sie ist fast ausschliesslich eine volumetrische.

Bezüglich der Bestimmung des Quecksilbers ist sie die in Mohr's Titrirbuch pag. 401—402 näher ausgeführte Chlornatrium-Restbestimmung.

Die gebundene Salpetersäure wurde gleichzeitig mit den gebundenen Hydroxylgruppen, auf acidimetrischem Wege gefunden und nach genauer Feststellung dieser Bestandtheile, das Krystallwasser aus der Differenz gefunden.

Es möge nun eine genaue Beschreibung des Verfahrens folgen.

Eine gewogene Menge des zu bestimmenden Salzes wird in einer genau gemessenen Menge Normal-Salpetersäure gelöst, die zu der abgewogenen Salzmenge in das Becherglas oder den Kolben hineinpipettirt wird.

Nach erfolgter, vollkommener Lösung wird $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung zugesetzt und zwar, je nachdem 0,5 oder 1,00 Grm. des zu bestimmenden Salzes angewandt waren, werden 25 bis 50 cbc. der Zehntel-Normallösung zupipettirt, sodass nach vollkommner Ausfällung des Quecksilberoxyduls als Chlorür noch ein Ueberschuss unzersetzten Chlornatriums verbleibt.

Von dem ausgefällten $Hg^2\ Cl^2$ wird nach einigen Minuten abfiltrirt, sorgfältig nachgespült und vollkommen ausgewaschen, eine Operation, die sich weit rascher bewerkstelligen lässt, als erwartet wurde. Sehr bald zeigt das ablaufende Waschwasser weder saure Reaction, noch trübt es eine Silbernitratlösung. Ich hatte mich bei den Vorversuchen überzeugt, dass von Oxyd freie Mercuronitrate, in Normalsalpetersäure gelöst, mit Chlornatrium gefällt, ein vollkommen quecksilberfreies Filtrat liefern, was ja auch durch die in der Einleitung erwähnte Literatur und anderen Orts constatirt ist.

Das ausgefällte Quecksilberchlorür wurde anfangs in einer Reihe von Fällen auf gewogenem Filter gesammelt, im Luftbade bei 100° getrocknet und gewogen. (Eine Quecksilberbestimmung, die H. Rose empfiehlt.) Die auf diese Weise, nicht für die eigentliche Bestimmung, sondern mehr zur vergleichenden Crontrolle derselben ausgeführten Wägungen, ergaben in allen Fällen, gegenüber der volumetrischen Chlornatrium-Restbestimmung, zu h o h e Resultate, sodass von weiterer Wägung des ausgefällten Quecksilberchlorürs abgesehen wurde. (Sollte hier vielleicht Sauerstoff, unter Bildung von Oxychlorid aufgenommen werden? Rs.)

Die Ablaufflüssigkeit inclus. Waschwasser (bei 1,00 grm. angewandter Substanz gewöhnlich nicht über 70 cc. Vol. betragend) wurde mit Normal — resp. $^1/_{10}$ Normalalkali (Natron- resp. Kalilauge) scharf neutralisirt. Phenolphtaleïn diente als Indicator.

Nach notirtem Alkaliverbrauch wurde durch weiteren Zusatz eines Tropfens Normallösung schwach alkalisch gemacht und nachdem als Indicator zwei bis drei Tropfen einer Lösung von gelbem Kalichromat zugegeben waren, der restirende Chlornatriumgehalt durch $^1/_{10}$ Normalsilbernitrat festgestellt.

Das Gelb der Kaliumchromatlösung bildet eine Complementärfarbe des schwach Rosa der alkalischen Phenolphtaleïnlösung, sodass bei Zusatz der leicht richtig zu treffenden Menge der Kalichromatlösung, die Flüssigkeit nahezu farblos wird und die Erkennung der Endreaction in keiner Weise gestört ist.

Der Verlauf der ganzen Bestimmung wird durch nachstehende Formelgleichung klar ausgedrückt.

Formel-Gleichung.

$(Hg^2NO^3OH)] + 10(NO^3H)$
$= (Hg\,NO^3)2 + H^2O + 9(NO^3H)] + 10(Na\,Cl)$
$= (Hg^2Cl^2) + (Na\,NO^3)^2 + 9(NO^3H) + (8Na\,Cl)] + 9(Na\,OH)$
$= (Na\,NO^3)11 + 8(Na\,Cl)] + 8(Ag\,NO^3)$

Die erhaltenen Zahlen geben uns die folgenden Aufschlüsse:

Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silbernitratlösung von der zugemessenen Chlornatriummenge abgezogen, ergibt die als (Hg'^2O) vorhanden gewesene Hgmenge.

Der Verbrauch an Natronlauge zeigt uns an:

1. Ob wir es mit einem neutralen oder basischen Salz zu thun haben; denn bei einem Neutralsalz ist derselbe, der zum Zweck der Auflösung des Salzes zugesetzten Normalsalpetersäuremenge gleich; bei einem basischen Salz dagegen ist er geringer und zwar um so viel, als von der zugesetzten Salpetersäuremenge, beim Auflösen von dem basischen Salze bis zur Bildung von Neutralsalz, chemisch gebunden wurde.

Dieses Säureäquivalent verschwindet nämlich resp. wird indifferent bei dem dann erfolgenden Zusatz von Chlornatrium wobei es unter Abscheidung von Hg^2Cl^2 in salpetersaures Natron umgesetzt wird.

2. zeigt uns die Zahl der weniger verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge (als Salpetersäure zur Lösung zugesetzt wurde),

a) die Basicität des betreffenden Salzes, resp. direct, die Zahl der darin vorhandenen Hydroxylgruppen,

b) indirect, d. h. wenn wir diese Zahl von der der gefundenen Hgmoleküle abziehen, die im Salz gebunden gewesene Salpetersäuremenge, (resp. Zahl der gebunden gewesenen NO^3-gruppen) an.

Addiren wir nun die so aufs Genaueste gefundenen Gewichtsmengen von Hg, (NO^3) und event. (OH), so ergibt uns die bis zum Gewicht der angewandten Substanz bleibende Differenz den Krystallwassergehalt des Salzes.

Haben wir ein saures Salz vor uns (zwei saure Mercuronitrate sind von mir dargestellt und werden im Laufe der Arbeit vorgeführt), so ist der Verbrauch an Natronlauge grösser als die zugesetzte Salpetersäuremenge. Dieser Mehrverbrauch zeigt uns genau die Menge der über die Neutralsalzbildung hinaus gebunden gewesenen NO^3gruppen an.

Neben scharfer Einstellung der volumetrischen Flüssigkeiten ist auf vollkommnes Freisein der Salpetersäure und Natronlauge von Chlor zu achten. Bei individuell sicher gestellten, wohlisolirten Salzen lieferte die Methode Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Gewichtsmengen bis in die Procentdecimalen.

Durch die fortgesetzte Uebung bei Ausführung einer so grossen Zahl gleichartiger Analysen, wie sie diese Arbeit mit sich brachte, wird der Blick für die Erkennung der Endreactionen ausserordentlich geschärft und die Ausführung der gesammten Operationen eine sehr sichere.

Die Beobachtungsfehler kommen schliesslich summirt bei dem aus der Differenz gefundenen Krystallwassergehalt zum Ausdruck.

Gewinnung und Bestimmung der Salze.

Bei den Vorversuchen bemerkte ich zunächst, dass man nach einem Theil der zur Darstellung basischer Salze gege-

benen Vorschriften, die z. B. Büchner[1]) aus den Orginalarbeiten zusammengestellt hat und in sehr bestimmter Form vorführt, nicht basische —, sondern Neutralsalze verschiedenen Krystallwassergehaltes erhält. Ich musste daher die anfänglich gehegte Absicht, mir nach den vorhandenen Vorschriften die betreffenden Salze zu isoliren, aufgeben und einen anderen, zweckmässig erscheinenden Arbeitsplan aufstellen.

Die Bestimmungen zeigten bei der Wiederholung meist grosse Uebereinstimmung. Solche Bestimmungen, die merkliche Abweichungen zeigten, sind stets besonders aufgeführt.

Die Beschreibungen der Krystallformen der Salze sind als die eines Nichtfachkrystallographen aufzufassen, der sich ohne weitere Hülfsmittel bemüht, ein möglichst getreues Bild von der Form zu geben.

Zunächst führe ich die dargestellten und ihrer Zusammensetzung nach bestimmten Salze so vor, wie ich sie der Reihe nach erhielt.

Die Bezeichnungen, welche ich den Salzen während der Arbeit zu ihrer Unterscheidung durch Zahlen und Zeichen gab, sind, ohne weitere Bedeutung zu beanspruchen, willkürlich gewählt.

Im Laufe der Arbeit ist denselben eine rationelle Nomenclatur beigelegt.

I. Neutralsalze.

Versuchsreihe I.

Nachdem ich mir mehrere Kilo reines Quecksilber durch einigemal wiederholtes Aufgiessen von Salpetersäure, öfteres Durchschütteln und mehrtägiges Stehenlassen damit, Entfernen der gebildeten Salze, Waschen mit sehr verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit reinem Wasser, Abtrocknen und Filtriren hergestellt hatte, wurden fünf Kilo dieses Quecksilbers in geräumiger Porzellanschale mit 1 Kilo reiner Salpetersäure

---

[1]) Büchner, Lehrbuch der anorganischen Chemie bei Vieweg, Braunschweig, p. 885—886.

von 1,18 spec. Gew. übergossen und überdeckt unterm Abzuge fünf Tage sich selbst überlassen.

Die Temperatur in dem Abzuge bewegte sich zwischen + 6 und 10° C.

Es hatte sich in dieser Zeit ein beträchtlicher Krystallkuchen gebildet, der beim Abnehmen an der unteren, mit dem Hg. in Berührung gewesenen Seite, kleine Partien rein gelb gefärbten Salzes zeigte.

An der unteren Peripherie war er mit Quecksilberkügelchen durchsetzt. Krystallkuchen, Mutterlauge und Quecksilber wurden zunächst getrennt.

Reine, gut entwickelte Krystalle wurden aus dem zertrümmerten Salzkuchen mit Porzellanpincette herausgelesen, zwischen oft erneuertem Filtrirpapier, an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet und stellen so, im Gas mit Glasstöpsel geborgen, Salz 1 dar.

Salz 1.

Bestimmung angewandt 1,00 Gramm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H =	10,00 c.c.
1/10 „	Na Cl =	50,00 „
Normal	Na OH =	10,00 „
1/10 „	$Ag NO^3$ =	15,70 „

Formel $Hg'^3 (NO^3) 3 + 5$ aq.
resp. $Hg^6 (NO^3) 6 + 10$ aq.

Mol. Gew. 876.

	Berechnet		Gefunden
Hg'^3 = 600 =	68,49 %	=	68,60 %
$(NO^3)^3$ = 186 =	21,23 „	=	21,26 „
$(aq)^5$ = 90 =	10,27 „	=	10,134 „
876	9999 %		9999 %

Beschreibung.

Anfangs fast wasserhelle, später weiss werdende Krystalle, die sich in der Entwicklung gegenseitig sehr gestört haben.

Die meisten Krystalle scheinen sich von einer sechsseitigen, schiefrhombischen, tafeligen Basis aus zu entwickeln, doch sind mit der Loupe auch Domenbildungen zu beobachten.

Die mit gelbem Behang versehene Unterfläche des Kuchens verlor denselben sehr bald, als dieselbe mit einem Theil der Mutterlauge für sich in Berührung gelassen wurde. Ja schon beim isolirten Liegen in einer Schale verlor sich der gelbe Anhang durch Umsetzung mit der noch anhängenden Mutterlauge.

Darstellung der Salze 20 bis 20 zz.

Die bei der Isolirung des Salzes 1 gleichfalls isolirte Mutterlauge wurde wieder mit dem Quecksilberüberschuss, unter sonst wie bei Darstellung von Salz 1 gleichen Verhältnissen in Berührung gebracht und nun bis zur vollkommnen Erschöpfung ihrer Einwirkung bei Zimmertemperatur so lange mit dem Quecksilber in Berührung gelassen, bis jede Bildung von weiterem Salz aufgehört hatte. Täglich wurden die gebildeten Krystalle sorgfältig und vollständig herausgenommen, wie Salz 1 getrocknet und geborgen.

Das Product des ersten Tages ist Salz 20 a,
„ „ „ zweiten „ „ „ 20 b,
„ „ „ dritten „ „ „ 20 z.

Die anfangs noch lebhafte Einwirkung schwächte sich bald ab und hatte am dritten Tag eigentlich ihr Ende erreicht. Die Bildung gelben, basischen Salzes an der Unterfläche der Krystalle unterblieb vollständig. Die Krystalle schossen gleichmässig und wasserhell an und entwickelten sich mit Abnahme der Einwirkung immer besser.

Beim Nachsehen am 4. Tage hatte eine Neubildung von Salz nicht mehr stattgehabt, trotzdem wurde die Mutterlauge noch volle vier Wochen lang mit dem Quecksilber in Berührung gelassen.

In dieser Zeit bildeten sich die grossen, schönen Krystalle von Salz 20 zz. Bei ihrer Abscheidung hat jedenfalls die Verdunstung des Lösungsmediums als Hauptfactor mitgewirkt.

Salz 20 a.

Bestimmung angewandt 0,500 Gramm.

Verbraucht			Mittel
Normal	NO^3H	=	10,00 cc.
1/10 „	Na Cl	=	30,30 „
Normal	Na OH	=	10,00 „
1/10 „	Ag NO^3	=	13,44 „

Formel $Hg'^4\ (NO^3)^4 + 9$ aq.

Mol.-Gew. 1210.

	Berechnet		Gefunden
Hg'^4	= 800 = 66,115 %		= 66,4 %
$(NO^3)^4$	= 248 = 20,49 „		= 20,5 „
aq. 9	= 162 = 13,38 „		= 13,23 „

Beschreibung.

Anfangs wasserhelle, später weiss aussehende, wohlentwickelte Krystalltafeln, die sich ausschliesslich von schiefrhombischer, sechsseitig, tafliger Basis aufbauen. Sie erheben sich von dieser Basis hügelig.

Salz 20 b.

Bestimmung angewandt 0,500 Gramm.

Verbraucht			Mittel
Normal	NO^3H	=	10,00 cc.
1/10 „	Na Cl	=	30,00 „
Normal	Na OH	=	10,00 „
1/10 „	Ag NO^3	=	14,39 „

Formel $Hg^4\ (NO^3)^4 + 13$ aq.

Mol.-Gew. 1282.

	Berechnet		Gefunden
Hg^4	= 800 = 62,40 %	=	62,44 %
$(NO^3)^4$	= 248 = 19,34 „	=	19,35 „
aq.^{13}	= 234 = 18,25 „	=	18,3 „

Beschreibung.

Anfangs wasserhelle, später weiss werdende Krystalle, tafelförmig, wie 20 a zu beschreiben, dazwischen einzelne säulige Krystalle, anscheinend Domen des schiefrhombischen Systems.

Das Salz zeigt beim Aufbewahren Neigung zur Bildung gelben, bas. Salzes, das sich in Form vereinzelter Flöckchen an der Aussenfläche der Krystalle abscheidet.

Salz 20 z.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	=	50,00 „
Normal NaOH	=	10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	=	16,85 „

Formel $Hg^{10}(NO^3)^{10} + 22$ aq.
Mol.-Gew. 3016.

	Berechnet	Gefunden
Hg^{10} = 2000	= 66,31 %	= 66,30 %
$(NO^3)^{10}$ = 620	= 20,55 „	= 20,55 „
aq^{22} = 396	= 13,13 „	= 13,14 „

Beschreibung.

Anfangs wasserhelle, später weiss werdende Krystalltafeln (und zwar ausschliesslich). Im übrigen wie Salz 20 a zu beschreiben.

Salz 20 zz.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	=	50,00 „
Normal NaOH	=	10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	=	15,7 „

III. Bestimmung angewandt 1,362 Grm. wie oben.
$^1/_{10}$ Normal $AgNO^3$ = 3,50 cc.

Formel $Hg'^3 (NO^3)^3 + 5$ aq. resp. $-3\,[Hg^2 (NO^3)^2] + 10$ aq.
Mol.-Gew. 876.

	Berechnet	Gefunden	
		Mittel	III. Bestimm.
Hg^3	= 600 = 68,49 %	= 68,60 %	= 68,42 %
$(NO^3)^3$	= 186 = 21,23 „	= 21,26 „	= 21,16 „
aq^5	= 90 = 10,27 „	= 10,13 „	= 10,40 „

Beschreibung.

Krystallform wie Salz 20 a, ausschliesslich Tafeln, nur weit grösser, weiss, glänzend, mit ausgeprägter Dickeschichtung, gefurcht, in der Richtung der schiefen Axe spaltbar.

Da aus den in der Einleitung angeführten Angaben der Literatur an mehreren Stellen zu entnehmen ist, dass unter ähnlichen Bedingungen, wie die hier innegehaltenen, (präcise Angaben über Stärke der Salpetersäure, Temperatur und Zeit der Einwirkung fehlen), sich basisches Salz resp. basische Salze (es werden basische Salze verschiedener Zusammensetzung als entstehend angegeben)[1]) entstehen könnten, so wiederholte ich fünfmal, unter denselben oder doch ähnlichen Bedingungen, die zur Herstellung von Salz 20 a bis Salz 20 zz ausgeführten Arbeiten. Die einzige Abweichung bestand darin, dass die Salzabnahme nicht in den regelmässigen Zeitintervallen geschah, wie bei der genau beschriebenen ersten Versuchsreihe.

Die Resultate waren stets dieselben. Es wurden stets nur Neutralsalze erhalten und zwar zeigten die zuerst gewonnenen Glieder der Reihen geringeren Krystallwassergehalt, der bei den späteren Abnahmen allmälig anwuchs, um dann wieder abzunehmen.

Die Form der erhaltenen Krystalle entsprach der angegebenen, mit Ausnahme zweier Salze der vierten Versuchsreihe (vid. p. 29).

---

[1]) Büchner schreibt wörtlich: $^2/_3$ salpetersaures Quecksilberoxydul entsteht, wenn verdünnte Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleibt.

Das anfangs entstandene, normale, salpetersaure Quecksilberoxydul verschwindet allmälig und an dessen Stelle treten grosse, farblose, rhombische Prismen des $^2/_3$ Salzes.

Ich führe noch an:

Versuchsreihe III.

1. Abnahme.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	=	50,00 „
Normal NaOH	=	10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	=	15,15 „

Formel $Hg^3(NO^3)^3 + 4$ aq. resp. $3[Hg^2(NO^3)^2] + 8$ aq.

Mol. Gewicht 858.

	Berechnet		Gefunden
Hg^3	= 600 = 69,93 %	=	69,90 %
$(NO^3)^3$	= 186 = 21,67 „	=	21,60 „
aq. 4	= 72 = 8,37 „	=	8,49 „

2. Abnahme.

Bestimmung angewandt 1,00 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	=	50,00 „
Normal NaOH	=	10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	=	15,20 „

Formel $Hg'^7(NO^3)^7 + 10$ aq. resp. $7[Hg^2(NO^3)^2] + 20$ aq.

Mol. Gew. 2014.

	Berechnet		Gefunden
Hg^7	= 1400 = 69,51 %	=	69,60 %
$(NO^3)^7$	= 434 = 21,54 „	=	21,57 „
aq.^{10}	= 180 = 8,93 „	=	8,82 „

3. Abnahme.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	=	50,00 „
Normal KOH	=	10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	=	17,45 „

III. Bestimmung angewandt 1,052 Grm.
Verbrauch wie oben.
$^1/_{10}$ Normal $AgNO^3$ = 15,40 cc.

Formel $Hg^2(NO^3)^2 + 5$ aq.
Mol. Gew. 614.

	Berechnet	Gefunden Mittel	III. Bestimm.
Hg^2	= 400 = 65,14 %	= 65,10 %	= 65,07 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 20,19 „	= 20,18 „	= 20,39 „
$aq.^5$	= 90 = 14,65 „	= 14,72 „	= 13,83 „

4. Abnahme.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht	Mittel
Normal NO^3H	= 10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	= 50,00 „
Normal NaOH	= 10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 15,07 „

Formel $Hg^3(NO^3)^3 + 4$ aq. resp. $3[Hg^2(NO^3)^2] + 8$ aq.
Mol. Gew. 858.

	Berechnet	Gefunden
Hg^3	= 600 = 69,93 %	= 69,86 %
$(NO^3)^3$	= 186 = 21,67 „	= 21,65 „
aq^4	= 72 = 8,37 „	= 8,84 „

Versuchsreihe IV.

Salz. IV. Reihe 3. Abnahme.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht	Mittel
Normal NO^3H	= 10,00 cc
$^1/_{10}$ „ NaCl	= 50,00 „
Normal NaOH	= 10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 17,45 „

Formel $Hg'^2(NO^3)^2 + 5$ aq.
Mol. Gew. 614.

	Berechnet		Gefunden
Hg^2	= 400 = 65,14 %		= 65,10 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 20,19	„	= 20,18 „
aq^5	= 90 = 14,65	„	= 14,72 „

Salz. IV. Reihe 4. Abnahme.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	(NO^3H)	= 10,00 cc
$^1/_{10}$ „	NaCl	= 60,00 „
Normal	KOH	= 10,00 „
$^1/_{10}$ „	$AgNO^3$	= 31,46 „

Formel $(HgNO^3) + 2\ aq$, resp. $Hg^2\ (NO^3)^2 + 4\ aq$.
Mol. Gew. 298.

	Berechnet		Gefunden
Hg	= 200 = 67,11 %		= 67,08 %
NO^3	= 62 = 20,85	„	= 20,79 „
aq^2	= 36 = 12,08	„	= 12,12 „

Die aufgeführten Salze der III. Reihe befinden sich nicht unter den der Arbeit beigegebenen Präparaten, wohl aber die der IV. Reihe, die besonderes Interesse bieten.

Beschreibung der Salze der IV. Reihe.

Die beiden Salze der IV. Reihe unterscheiden sich der Form nach nicht unwesentlich von den Salzen der anderen Reihen.

Die tafelige Krystallform, die bei den Salzen der anderen Reihen fast ausschliesslich vorhanden ist, kommt bei diesen Salzen gar nicht vor. Der Grundtypus ihrer Krystallform ist entschieden der säulige. Die Krystalle scheinen dem schiefrhombischen System anzugehören und durch Combinationen beider Domen oder zweier Prismen mit der Pyramide zu Stande zu kommen. Die Krystalle haben, abweichend von den Neutralsalzen tafeliger Form, ihren ursprünglichen wasserhellen Charakter beibehalten und sind stark glänzend. Sie machen den Eindruck weit grösserer Beständigkeit als die tafeligen Krystalle.

Sie verlieren kein Wasser im Vacuum über Schwefelsäure und verwittern nicht an der Luft. Ebenso fehlt ihnen die Neigung, an der Aussenfläche gelbes basisches Salz auszuscheiden.

Auf anderen Wegen, als durch Behandeln von Quecksilber mit Salpetersäure in der Kälte, erhaltene Neutralsalze.

Salz II. a und b der Tabelle Stuttgart[1]).

a. Quecksilberüberschuss wurde mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. von 1,18 spec. Gew. mit 3 Thl. Wasser) etwa 2 Stunden auf dem Dampfbade, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, erhitzt.

Beim Erkalten schieden sich grosse, weisse Krystalle aus, die von tafelförmig, sechsseitiger Basis sich kugelartig erheben, anscheinend dem monoklinen System angehören, mit schön ausgeprägter Dickeschichtung, in der Richtung der schiefen Axe spaltbar.

b. Sämmtliche Mutterlaugenreste von der Darstellung anderer Neutralsalze. Reste von schlecht krystallisirten neutralen wie basischen Salzen, theilweise mit Quecksilberkügelchen durchsetzt, wurden mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. v. 1,18 spec. Gew. mit 3 Thl. Wasser) auf dem Dampfbade bis zur vollkommenen Lösung erhitzt, heiss filtrirt und zum Erkalten über Nacht hingestellt. Es schieden sich grosse Krystalle aus, der Form nach mit a. übereinstimmend.

Beide Salze erwiesen sich, sowohl der Form als der Zusammensetzung nach identisch.

Ihre Bestimmung ergab.

Formel $Hg^2(NO^3)^2 + 6$ aq.

Mol.-Gew. 632

	Berechnet	Gefunden a. Mittel	Gefunden b. Mittel
Hg^2	= 400 = 63,4 %	= 63,24 %	= 63,25 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 19,6 „	= 19,60 „	= 19,6 „
aq.^{6}	= 108 = 17,0 „	= 17,16 „	= 17,15 „

[1]) Diese beiden Salze sind der Sammlung in Stuttgart einverleibt und befinden sich deshalb nicht unter den beigegebenen Präparaten.

Salz 30.

Darstellung.

Alle Reste neutraler wie basischer Salze wurden mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. von 1,18 spec. Gew. mit 2 Thl. Wasser) und Quecksilberüberschuss im Dampfbade zwei Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt, heiss filtrirt und zum Erkalten bei Seite gestellt.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H	= 10,00 cc
1/10 „	NaCl	= 50,00 „
Normal	NaOH	= 10,00 „
1/10 „	$AgNO^3$	= 15,10 „

Formel $Hg^3(NO^3)^3 + 4$ aq resp. $3\,[Hg^2(NO^3)^2] + 8$ aq.
Mol.-Gew. 858.

	Berechnet		Gefunden
Hg^3	= 600 = 69,93	%	= 69,80 %
$(NO^3)^3$	= 186 = 21,67	„	= 21,36 „
$aq.^4$	= 72 = 8,37	„	= 8,56 „

Beschreibung.

Tafelförmige, grosse, weissliche Krystalle, wie die Salze der Reihe 1 zu beschreiben.

Dass Salz II b. Tabelle Stuttgart, welches unter ähnlichen Verhältnissen wie Salz 30 gewonnen wurde, an Krystallwasser weit reicher ist als das letztere, erklärt sich daraus, dass der grösseren Salzmengen halber, die bei Darstellung von Salz 30 zur Verfügung standen, beim Auskrystallisiren von diesem, eine weit concentrirtere Salzlösung vorhanden war.

Salz 82.

Darstellung.

Die Mutterlauge von Salz 30 (vid. oben) wurde in eine Glasschale gegeben, mit Filtrirpapier überdeckt und so sich selbst überlassen, bei Zimmertemperatur durch mehrere Wochen sich concentriren lassen.

Beschreibung.

Es schieden sich prachtvolle, grosse Krystalle ab, die, wasserhell bleibend, meist von tafelförmiger Gestalt sind, darunter einige sehr wohl entwickelte, schiefrhombische Pinakoide oder Prismen. Die Krystallform ist hier wohl am schönsten und deutlichsten von allen vorliegenden Salzen ausgesprochen.

Bestimmung angewandt 1,00 Grm.

	Verbraucht	Mittel
	Normal NO^3H	= 10,00 cc.
	$^1/_{10}$ „ NaCl	= 50,00 „
	Normal NaOH	= 10,00 „
	$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 16,45 „
III. Bestimmung	$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 16,40 „

Formel $Hg^2(NO^3)^2 + 4$ aq.

Mol.-Gew. 596

	Berechnet	Gefunden Mittel	Gefunden III. Bestimm.
Hg^2	= 400 = 67,11 %	= 67,10 %	= 67,20 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 20,85 „	= 20,80 „	= 20,83 „
aq.^{4}	= 72 = 12,08 „	= 12,00 „	= 11,96 „

Salz 31.

Darstellung.

80 Grm. Neutralsalz 1. wurden mit 300,0 Grm. Mutterlauge desselben Salzes auf dem Dampfbade bis zur Lösung erwärmt.

Beim Erkalten schieden sich grosse, tafelige Krystalle aus, die wie Salz IIa Tabelle Stuttgart zu beschreiben sind.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

	Mittel	III. Bestimm.
Normal NO^3H	= 10,00 cc.	= 10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	= 50,00 „	= 50,00 „
Normal NaOH	= 10,00 „	= 10,00 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 16,50 „	= 16,40 „

Formel $Hg^2(NO^3)^2 + 4$ aq.

Mol. Gew. 596.

	Berechnet	Gefunden Mittel	III. Bestimmung
Hg^2	= 400 = 67,11 %	= 67,00 %	= 67,20 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 20,85 „	= 20,77 „	= 20,83 „
$aq.^4$	= 72 = 12,08 „	= 12,22 „	= 11,96 „

Salz 81.

Darstellung und Beschreibung.

Die Mutterlauge von Salz 31 (pag. 32) während drei Wochen bei Zimmertemperatur sich concentriren lassen. Es bildeten sich grosse, wasserhell bleibende Krystalle, theils säulig, theils tafelförmig. Die säuligen Formen wiegen vor, an einigen Krystallconglomeraten sind beide Formen zu beobachten.

Bestimmung: angewandt 1,00 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H	= 10,00 cc.
1/10 „	NaCl	= 50,00 „
Normal	NaOH	= 10,00 „
1/10 „	$AgNO^3$	= 15,50 „

Formel $Hg^2(NO^3)^2 + 3$ aq.
Mol.-Gewicht 578.

	Berechnet	Gefunden
Hg^2	= 400 = 69,20 %	= 69,00 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 21,45 „	= 21,39 „
$aq.^3$	= 54 = 9,34 „	= 9,61 „

Salz 12.

Darstellung.

Die 200,0 Grm. Mutterlauge, aus der das basische Salz 11 (vid. pag. 44) angeschossen war, wurden bis auf 1/3 ihres Volums auf dem Dampfbade eingeengt.

Beschreibung.

Beim Erkalten schossen centimeterlange, weisse, dünne Nadeln an, die von wenig stark saurer Mutterlauge umflossen waren.

Die Krystalle zeigten beim Trocknen (zwischen Filtrirpapier bei Zimmertemperatur) Neigung am Rande gelb zu werden, wesshalb sie vor dem directen Licht geschützt aufbewahrt wurden. In Normalsalpetersäure klar löslich, oxydfrei. Die Krystalle scheinen den Flächen nach dem schiefrhombischen System anzugehören.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H	= 10,00 cc.
1/10 „	NaCl	= 50,00 „
Normal	NaOH	= 10,00 „
1/10 „	$AgNO^3$	= 14,25 „

Formel $Hg^2(NO^3)^2 + 2$ aq.
Mol.-Gew. 560.

	Berechnet		Gefunden
Hg^2	= 400 = 71,45 %		= 71,50 %
$(NO^3)^2$	= 124 = 22,14 „		= 22,16 „
aq.^{2}	= 36 = 6,42 „		= 6,33 „

Salz 25 (?).

Darstellung.

Das Abtropfwasser (resp. Zerlegungswasser) von Salz 43 (vid. pag. 44) wurde auf $^1/_5$ seines Volums auf dem Wasserbade eingedampft.

Deutlicher ausgedrückt:

70,0 Grm. Neutralsalz mit 500,0 Grm. kaltem Wasser angerieben, das Ganze auf 1 Trichter gegeben und abtropfen lassen. Es hinterbleibt auf dem Trichter basisches $^3/_5$ Salz + 2 aq.

Dieses basische $^3/_5$ Salz, mit 500,0 Grm. Wasser angerieben und wie vorher abtropfen lassen und dieses letztere Abtropfwasser, wie oben angegeben, eingeengt, lässt Salz 25 (?) anschiessen.

Bestimmung angewandt 0,500 Grm.

Verbraucht	Mittel
Normal NO^3H	= 10,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	= 30,00 „
Normal KOH	= 10,23 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 11,08 „

Formel $Hg^8(NO^3)^8 + 1$ aq.
Mol. Gew. 2114.

	Berechnet		Gefunden
Hg^8	= 1600 = 75,68 %		= 75,68 %
$(NO^3)^8$	= 496 = 23,46 „		= 23,46 „
aq.[1]	= 18 = 0,85 „		= 0,82 „

Die Analysen dieses Salzes ergaben stets einen kleinen Mehrverbrauch von Normal-Alkali (als Salpetersäure zum Auflösen zugesetzt wurde).

Derselbe beträgt im Mittel etwa 0,23 cc. für 0,5 Grm. Substanz, sodass zunächst der Gedanke nahe lag, dieser Mehrverbrauch sei durch einen geringen Gehalt eingeschlossener, durch Trocknen nicht zu entfernender, saurer Mutterlauge hervorgerufen und diese Fehlerquelle sei die Ursache des aus der Differenz sich ergebenden geringen Krystallwassergehaltes, der nur 0,85 % beträgt.

Dieser Annahme Rechnung tragend, hätten wir in diesem Salz „Neutrales Mercuronitrat ohne Krystallwasser“ vor uns[1]).

Thatsächlich liegen, die in Procenten ausgedrückten Gewichtsmengen dieses Salzes den oben gefundenen sehr nahe.

Ich lasse dieselben zum Vergleiche hier folgen.

$Hg^2(NO^3)^2$. Mol.-Gew. 524.

	Berechnet	
Hg^2	= 400 = 76,33 %	
$(NO^3)^2$	= 124 = 23,66 „	
	524	99,99

[1]) Bemerkung des Referenten Professor Claus: „Sehr richtig!“

Die Annahme des Vorhandenseins oder Mitvorhandenseins eines sauren Salzes ist, des geringen Mehrverbrauchs von Alkali halber, wohl ausgeschlossen.

Gegen die nahe liegende Annahme, krystallwasserfreies Mercuronitrat vor uns zu haben, könnte vielleicht die Beobachtung geltend gemacht werden, dass die wohlentwickelten Krystalle an der Oberfläche an einzelnen Stellen zu verwittern scheinen, trotzdem diese Erscheinung durchaus nicht unbedingt an das Vorhandensein von Krystallwasser geknüpft ist.

Ich behalte mir die endgültige Feststellung der Zusammensetzung dieses Salzes, durch weitere Versuche, für später vor.

Beschreibung von Salz 25(?).

Wohlentwickelte, fast ausschliesslich tafelförmige Krystalle, von weisslicher Farbe, mit Stich ins Gelbe (nicht ganz strohgelb). Deutlicher Geruch nach Salpetersäure.

Die Krystallform hat mit der bisher beschriebenen, tafeligen nichts gemein. Es sind längliche, sechsseitige platte Tafeln. Die gegenüberliegenden Seiten sind von gleicher Grösse.

Man könnte sie als Pinakoïde von einem monoklinen Prisma abgeleitet auffassen, mit überwiegender Grösse der Orthodiagonale und gleichmässiger Abstumpfung der beiden scharfen Kanten.

Unter der Loupe wurden auch vereinzelt abschliessende Flächen der Pyramide beobachtet.

Die Krystalle zeigen hie und da durch Verwitterung entstandenen, weissen Belag.

Resumé über die Neutralsalze.

Die vorgeführten Neutralsalze lassen sich zunächst, ihrem Krystallwassergehalt nach, zu folgender Tabelle ordnen:

Tabelle A.

Hg'	NO^3	Krystall-wasser	Bezeichnung der Salze
2	2	0	Salz 25 (?).
2	2	2	„ 12.
2	2	3	„ 81.
2	2	4	„ 31, 82 (IV. Rh. 4. Ab.)
2	2	5	„ (III. Rh. 3. Ab.), (IV. Rh. 3. Ab.)
2	2	6	„ (a und b Tabelle II Stuttg.)
3	3	4	„ 30 (III. Rh. 1. und 4. Ab.).
3	3	5	„ 1 und 20 zz.
4	4	9	„ 20a.
4	4	13	„ 20b.
7	7	10	„ (III. Rh. 2. Ab.).
10	10	22	„ 20 z.

Beim Ueberblicken dieser Salzreihe fällt uns zunächst auf, dass bei den meisten Gliedern derselben, die Zahl der Krystallwassermoleküle zur Zahl der salzbildenden Atome oder Atomgruppen des Metalls und der Säure in keiner einfachen Proportion stehen.

Nur drei Fälle einfacher Proportionen finden wir dabei:

1. $Hg^2(NO^3)^2 + 2$ aq = Salz 12.
2. $Hg^2(NO^3)^2 + 4$ aq = Salz 31, 82, (IV. Rh. 4. Ab.).
3. $Hg^2(NO^3)^2 + 6$ aq = Salz a und b Tab. Stuttg.

Da wohl nicht anzunehmen ist, dass das neutrale Mercuronitrat von der allgemeinen Regel eine Ausnahme macht, so glaube ich eine Erklärung dieser Erscheinung in dem Folgenden zu finden.

Ich halte alle Salze mit unregelmässigem Krystallwassergehalt für Molekülzusammenlagerungen je zweier Salze mit regelmässigem Krystallwassergehalt.

Es würden hiernach das Salz der Formel $= Hg^2(NO^3)^2 + 3$ aq. bestehen aus:

$$2\ (Hg^2(NO^3)^2 + 3\ aq) = \begin{cases} \overbrace{Hg^2(NO^3)^2 + 2\ aq} \\ Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq \end{cases}$$

Nehmen wir zu den drei dargestellten Neutralsalzen mit regelmässigem Krystallwassergehalt noch die Existenz eines vierten solchen, nämlich $Hg^2(NO^3)^2 + 8\ aq$ an, so gelingt es uns leicht, wie nachfolgende Tabelle zeigt, die Zusammensetzung aller erhaltenen Salze unregelmässigen Krystallwassergehaltes in obigem Sinne zu erklären.

Die Darstellung des Neutralsalzes mit 8 aq krystallisirend, dürfte wohl kaum Schwierigkeiten bereiten, und behalte ich mir die Versuche hierzu vor.

Tabelle B.

1. $(Hg^2(NO^3)^2 + 3\ aq)\ 2 = \begin{cases} Hg^2(NO^3)^2 + 2\ aq \\ Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq \end{cases}$

2. $(Hg^2(NO^3)^2 + 5\ aq)\ 2 = \begin{cases} Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq \\ Hg^2(NO^3)^2 + 6\ aq \end{cases}$

3. $(Hg^3(NO^3)^3 + 4\ aq)\ 2 = \begin{cases} (Hg^2(NO^3)^2 + 2\ aq)^2 \\ (Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq) \end{cases}$

4. $(Hg^3(NO^3)^3 + 5\ aq)\ 2 = \begin{cases} (Hg^2NO^3)^2 + 2\ aq) \\ (Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq)^2 \end{cases}$

5. $(Hg^4(NO^3)^4 + 9\ aq)\ 2 = \begin{cases} (Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq)^3 \\ (Hg^2(NO^3)^2 + 6\ aq) \end{cases}$

6. $(Hg^4(NO^3)^4 + 13\ aq)\ 2 = \begin{cases} (Hg^2(NO^3)^2 + 6\ aq)^3 \\ (Hg^2(NO^3)^2 + 8\ aq) \end{cases}$

7. $(Hg^7(NO^3)^7 + 10\ aq)\ 2 = \begin{cases} (Hg^2(NO^3)^2 + 2\ aq)^4 \\ (Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq)^3 \end{cases}$

8. $(Hg^{10}(NO^3)^{10} + 22\ aq) = \begin{cases} (Hg^2(NO^3)^2 + 4\ aq)^4 \\ (Hg^2(NO^3)^2 + 6\ aq) \end{cases}$

Ueberblicken wir die nach dem ersten Darstellungsmodus: „Behandlung von Quecksilberüberschuss mit verdünnter Salpetersäure bis zur Erschöpfung der Einwirkung“ erhaltenen Salze der einzelnen Versuchsreihen in der folgenden Uebersicht.

Tabelle C.

Glied	Versuchsreihe								
	I			III			IV		
	Hg'	NO^3	Aqua	Hg'	NO^3	Aqua	Hg	NO^3	Aqua
1.	3	3	5	—	—	—	—	—	—
2.	4	4	9	3	3	4	—	—	—
3.	4	4	13	7	7	10	—	—	—
4.	10	10	22	2	2	5	2	2	5
5.	3	3	5	3	3	4	2	2	4

Zunächst ersehen wir, dass die Anfangsglieder der Reihen mit geringem Krystallwassergehalt beginnen. Die nächsten Glieder zeigen schrittweise vermehrten Wassergehalt.

Beim dritten Glied der Reihe ist das Maximum erreicht und nun sinkt bei den folgenden Gliedern der Krystallwassergehalt wieder schrittweise, sodass bei Reihe I und III Anfangs- und Endglieder dieselbe Zusammensetzung zeigen.

Der Krystallwassergehalt der sich auf diese Weise bildenden Salze wird demnach in erster Linie beeinflusst durch die Concentration (resp. Verdünnung) der einwirkenden Salpetersäure, von welcher die Energie der Salzbildung in gleichen Zeiträumen abhängt.

In zweiter Linie beeinflusst die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet.

Durch die anfänglich heftige Einwirkung der Säure auf das Quecksilber tritt Temperaturerhöhung ein.

Niedere Temperatur und grössere Verdünnung der Säure wirken erhöhend, die umgekehrten Verhältnisse vermindernd auf den Krystallwassergehalt.

Als dritter Factor wirkt schliesslich die Concentration der Mutterlauge, als saure Salzlösung aufgefasst, auf die Höhe des Wassergehaltes bestimmend mit.

Bezüglich der Darstellung muss, entgegen allen anderen Angaben, als positiv sichergestellt Folgendes angenommen werden.

1. Bei der Einwirkung von kalter, verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber entsteht nur **neutrales Salz**, das mit verschiedenen Mengen H^2O krystallisirt.

Ob Quecksilber oder verdünnte Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden ist, ist hierbei gleichgültig, es kann dies nur auf den Krystallwassergehalt des entstehenden Neutralsalzes von Einfluss sein.

2. Mutterlaugen oder saure Salzlösungen mit Quecksilber kalt in Berührung gebracht, scheiden nur Neutralsalze aus, so oft und so lange sie auch damit in Berührung gebracht werden, wenn sie überhaupt noch einzuwirken vermögen.

3. Fertig gebildete Neutralsalze mit Mutterlaugen und Quecksilber in beliebig langer Berührung gelassen, erleiden keine Umsetzung in basische Salze[1]).

Sie können sich lösen und in anderer Krystallform und mit anderem Krystallwassergehalt, stets aber nur als Neutralsalze wieder ausgeschieden werden.

Ist die Mutterlauge noch genügend angriffsfähig, so wird sich neues Neutralsalz hinzubilden.

Ebensowenig setzt sich Neutralsalz mit Mutterlauge (jeder hier möglichen Concentration) allein in der Kälte in basisches Salz um.

4. Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure auf dem Dampfbade erwärmt, bildet gleichfalls nur neutrales Oxydulsalz. Ueber-

---

[1]) In der bei Salz 1 gemachten Beobachtung, dass der Salzkuchen unten Behang von gelbem, basischem Salz zeigte, liegt ein scheinbarer Widerspruch mit dem oben Behaupteten. Bei weiteren Versuchen überzeugte ich mich indess, dass der harte Salzkuchen das Ausweichen des an der Quecksilberoberfläche neugebildeten Salzes mechanisch hindert, sodass dasselbe schliesslich unter die Quecksilberfläche gedrückt wird. An diesen Stellen, wo Neutralsalz mit dem umfliessenden Quecksilber allein in Berührung ist, findet die Bildung basischen Salzes statt, während alles über der Quecksilberfläche, mit der Mutterlauge in Contact befindliche Salz, Neutralsalz ist.

schuss des einen oder anderen Materials ist gleichgültig, dagegen ist Bedingung, dass während des Zusammenseins in der Wärme der Gehalt der Flüssigkeit an ungebundener Säure nicht unter circa 4—5 % herabsinkt und circa 15—20 % nicht übersteigt. Im ersten Fall ist dann die Möglichkeit zur Bildung basischen Salzes gegeben, im zweiten wird Oxydsalz mitgebildet.

5. In der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöste, basische Salze werden in Neutralsalz umgewandelt und krystallisiren als solche aus, wenn nach erfolgter Lösung der Gehalt der Flüssigkeit an freier Salpetersäure die vorher angegebenen Grenzen nicht überschreitet.

Allgemeines über die Eigenschaften der Neutralsalze.

Ueber die Eigenschaften der neutralen Mercuronitrate wäre dem Bekannten hinzuzufügen: Alle Neutralsalze sind dimorph. Sie krystallisiren in tafelförmiger und säuliger Gestalt.

Die säulige Krystallform scheint seltener angenommen zu werden, doch stellen die Salze in ihr Individuen dar, welche gegen äussere Einflüsse widerstandsfähiger, beständiger sind, als in der tafeligen Krystallform.

Unter welchen Einflüssen die eine oder andere Gestalt angenommen wird, konnte ich bis jetzt nicht eruiren. Sämmtliche Neutralsalze riechen deutlich nach Salpetersäure. In der säuligen Krystallform riechen sie weit weniger stark, als in der tafeligen.

(Unterschied zwischen Neutral- und basischen Salzen. Die oxydfreien basischen Salze riechen absolut nicht nach Salpetersäure.)

Das Neutralsalz, mit 4 aq krystallisirend, ist am leichtesten isolirt zu erhalten, scheint sich überhaupt am liebsten zu bilden und ist daher auch in den gemischten Neutralsalzen (vid. Tabelle B pag. 38) am häufigsten und in der vorwiegendsten Menge vertreten.

Es ist nicht anzunehmen, dass nach den von den meisten Lehrbüchern für die Darstellung von neutralem Mercuronitrat

gegebenen Vorschriften das Neutralsalz plus 2 aq (wie dort angegeben wird) entsteht.

Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass das so erhaltene Salz entweder ganz oder doch zum grössten Theil aus Neutralsalz plus 4 aq besteht.

Das Nämliche gilt für die Vorschriften der Pharmakopöen.

Hier gewinnt die genaue Kenntnissnahme vom Krystallwassergehalt des medicinisch zu verwendenden Salzes besonderes Interesse, da sich die Wirksamkeit desselben mit dem Quecksilbergehalt bei grösserer oder geringerer Krystallwassermenge verschiebt.

II. Basische Salze.

Auch diese Salzreihe führe ich in der Reihenfolge vor, wie ich sie nach dem Darstellungsplane erhielt.

A. Darstellung basischer Salze durch Zerlegung von Neutralsalz durch verschiedene Mengen kalten Wassers.

Salz 15 (= Salz VIII Tabelle Stuttgart)[1].

Darstellung.

Sechzig Gramm Neutralsalz 1 wurden im Porzellanmörser fein zerrieben, dann mit 1 Liter kaltem, destillirtem Wasser zusammengerührt. Nach halbstündigem Stehen wurde das Ganze auf einen mit Glaswollepfropf verstopften Glastrichter gegeben und abtropfen lassen.

Es hinterblieb weisses, krystallinisches Pulver, das zwischen Filtrirpapier bei Zimmertemperatur getrocknet Salz 15 vorstellt.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Braunschweig. Stuttgart. Mittel
Normal	NO^3H =	10,00 cbc = 10,00 cbc
1/10 „	NaCl =	50,00 „ = 46,63 „
Normal	NaOH =	8,50 „ = 8,50 „
1/10 „	$AgNO^3$ =	9,65 „ = 6,30 „

[1]) Das Salz wurde in Stuttgart auf dieselbe Weise wie hier gewonnen.

Formel $Hg'^{8}(NO^3)^5(OH)^3 + 1$ aq.
Mol.-Gew. 1979.

	Berechnet		Gefunden	
			Braunschwg.	Stuttgart
Hg^8 =	1600 =	80,84 % =	80,70 % =	80,66 %
$(NO^3)^5$ =	310 =	15,66 „ =	15,71 „ =	15,7 „
$(OH)^3$ =	51 =	2,57 „ =	2,55 „ =	2,55 „
aq. 1 =	18 =	0,904 „ =	1,13 „ =	1,18 „

Nach einer weiteren Stuttgarter Notiz soll dasselbe Salz dort auch erhalten sein durch Zerlegung von Neutralsalz mit heissem Wasser. Nähere Angaben über Mengenverhältnisse etc. fehlen.

Beschreibung.

Weisses Krystallpulver. Unterm Mikroskop kleine, wohlentwickelte, fast gleichgrosse, anscheinend geradrhombische Pinakoïde, untermischt mit weit grösseren, säuligen Krystallen von nicht scharf ausgeprägter Form.

Geruchlos, an der Luft nicht verwitternd, ebensowenig im Vacuum neben Schwefelsäure. Nach 14tägigem Stehen im Vacuum zeigte sich keine Gewichtsabnahme.

Salz 70.

Darstellung.

Siebzig Gramm Neutralsalz 1, mit wenig kaltem Wasser zusammengerieben, sodann 500,0 Grm. kaltes Wasser zugerührt und nach halbstündigem Stehen wie Salz 15 isolirt.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H =	10,00 cbc
1/10 „	NaCl =	50,00 „
Normal	NaOH =	8,40 „
1/10 „	$AgNO^3$ =	10,14 „

Formel $Hg'^{5}(NO^3)^3(OH)^2 + 2$ aq
Mol.-Gew. 1256.

	Berechnet		Gefunden
Hg^5	= 1000 = 79,53 %		= 79,72 %
$(NO^3)^3$	= 186 = 14,8	„	= 14,79 „
$(OH)^2$	= 34 = 2,7	„	= 2,72 „
aq^2	= 36 = 2,86	„	= 2,76 „

Beschreibung.

Schneeweisses Krystallpulver, ohne Geruch. Unterm Mikroskop kleine, wohlentwickelte, anscheinend geradrhombische Pinakoïde.

Salz 43.

Darstellung.

Dreissig Gramm basischen ^{3,5} Salzes (also Salz 70) mit 500,0 Grm. kaltem, destillirtem Wasser angerührt und nach halbstündigem Stehen wie Salz 15 isolirt.

Formel $Hg^{11}(NO^3)^6(OH)^5 + 10$ aq. (Unter der Rubrik „farbige Körper“ abgehandelt, vid. pag. 64.)

Salz 90.

Darstellung.

Salz 43 bis zur gleichmässigen, dunkelgrünen Färbung mit kaltem Wasser weiter ausgewaschen.

Formel $Hg^{14}(NO^3)^2(OH)^2 + 9$ aq.

(Unter der Rubrik „farbige Körper“ abgehandelt, vid. pag. 65.)

B. Darstellung basischer Salze durch Zerlegung von Neutralsalz mit heissem Wasser.

Salz 11.

Darstellung.

Einhundert Gramm Neutralsalz 1 in 200,0 Grm. kochendem Wasser gelöst, heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Beschreibung.

Beim Erkalten schossen in Menge kleine, säulige, weisse, glänzende Krystalle an.

Unterm Mikroskop sargdeckelförmig (wie phosphorsaure Ammon.-Magnesia). Die Krystalle gehören dem geradrhombischen System an und sind durch Combination des Brachy- und Makrodomas mit dem basischen Pinakoïd hervorgebracht. Sie sind geruchlos. Mit heissem Wasser übergossen färben sie sich sofort dunkelgrün.

Bestimmung angewandt 1,00 Grm.

	Verbraucht		Mittel
	Normal	NO^3H =	10,00 cbc
	1/10 „	NaCl =	50,00 „
auch III Bestimm. =	Normal	NaOH =	8,36 „
	1/10 „	$AgNO^3$ =	9,55 „
III Bestimm. =	„	$AgNO^3$ =	9,50 „

Formel $Hg^5(NO^3)^3(OH)^2$ + 1 aq.
Mol.-Gew. 1238.

	Berechnet		Mittel	Gefunden III Bestimm.
Hg^5 =	1000 =	80,77 % =	80,90 % =	81,00 %
$(NO^3)^3$ =	186 =	15,02 „ =	14,91 „ =	14,94 „
$(OH)^2$ =	34 =	2,74 „ =	2,78 „ =	2,78 „
aq =	18 =	1,45 „ =	1,4 „ =	1,27 „

Salz 12.

Darstellung.

Die 200,0 Grm. Mutterlauge von der Darstellung von Salz 11 bis auf 1/3 eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte Salz 12 aus.

Formel $Hg^2(NO^3)^2$ + 2 aq (vid. pag. 33).

C. Darstellung basischer Salze durch verschieden starke Einengung von Zerlegungswässern und Mutterlaugen basischer Salze.

Salz 17.

Darstellung.

Ein Liter Zerlegungswasser von Salz 15 (vid. pag. 42) abgelaufen, auf dem Dampfbade bis zu 250,0 Grm. eingeengt.

Beschreibung.

Beim Erkalten schossen lange, weisse, schmale Säulen an, die an den Rändern stark glänzen. Sie scheinen rhombische Prismen oder Domen zu sein.

Bestimmung angewandt 1,00 Grm.

Verbraucht		Mittel	IV. Bestimm.
Normal	NO^3H =	7,20 cbc =	6,15 cbc
1/10 „	NaCl =	46,74 „ =	39,91 „
Normal	NaOH =	6,30 „ =	5,45 „
1/10 „	$AgNO^3$ =	8,40 „ =	11,40 „

Formel $Hg^4(NO^3)^3(OH) + 2$ aq.
Mol.-Gew. 1039.

		Gefunden	
Berechnet		Mittel	IV. Bestimm.
Hg^4 = 800 =	76,99 % =	76,86 % =	76,28 %
$(NO^3)^3$ = 186 =	17,90 „ =	18,19 „ =	17,84 „
(OH) = 17 =	1,63 „ =	1,53 „ =	1,59 „
aq^2 = 36 =	3,46 „ =	3,59 „ =	4,2 „

Salz 45.

Darstellung und Beschreibung.

Fünfhundert Gramm Zerlegungswasser, das auf 70,0 Gramm Neutralsalz kalt eingewirkt hatte, wurde auf 200,0 Gramm im Dampfbade eingeengt und dann kalt gestellt.

Es schossen grosse, strohgelbe, säulige Krystalle an, die auf die oft erwähnte Weise getrocknet und geborgen wurden. Die Krystalle sind hart und sehr beständig, verwittern weder an der Luft, noch im Vacuum über Schwefelsäure. Sie scheinen dem monoklinen System anzugehören und Combinationen des Klino- und Orthodomas mit Pinakoïd und Pyramide zu sein.

Bestimmung angewandt 1,000 Gramm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H =	10,00 cc.
1/10 „	NaCl =	50,00 „
Normal	NaOH =	8,23 „
1/10 „	$AgNO^3$ =	9,95 „

Formel Hg16 (NO^3) 9 (OH) 7 + 6 aq
Mol.-Gew. 3985.

	Berechnet		Gefunden
Hg16	= 3200 = 80,3 %	=	80,1 %
(NO^3)9	= 558 = 14,00 „	=	13,85 „
(OH)7	= 119 = 2,98 „	=	3,00 „
aq. 6	= 108 = 2,71 „	=	3,03 „

Salz 80.

Darstellung und Beschreibung.

Die 200,0 Gramm Mutterlauge, aus der Salz 45 angeschossen war (vid. pag. 46), bis auf 1/4 Volum auf dem Dampfbade eingeengt.

Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Krystallkuchen, der von wenig stark saurer Mutterlauge umflossen war. Um es von der Mutterlauge zu befreien, musste das Salz zerrieben werden.

Das Salz ist weiss und hat deutlichen Geruch nach Salpetersäure.

Unter Loupe und Mikroskop zeigt es säulige Krystalle, die durchs Zerreiben meist zertrümmert sind.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H =	10,00 cc.
1/10 „	NaCl =	50,00 „
Normal	NaOH =	10,70 „
1/10 „	$AgNO^3$ =	18,10 „

Formel Hg^4 (NO^3)^5 (H) + 8 aq.
resp. Hg^4 (NO^3)^4 NO^3H + 8 aq.
Mol.-Gew. 1255.
(Somit 5/4 saures Mercuronitrat.)

	Berechnet		Gefunden
Hg^4	= 800 = 63,74 %	=	63,80 %
(NO^3)^5	= 310 = 24,70 „	=	24,118 „
H	= 1 = 0,08 „	=	0,07 „
aq.^{8}	= 144 = 11,47 „	=	12,0 „

Salz 40.

Darstellung.

Fünfhundert Gramm Zerlegungswasser, das auf 70,0 Grm. Neutralsalz 1. kalt eingewirkt hatte, wurde auf dem Dampfbade auf 100,0 Grm. eingeengt und zur Krystallisation kalt gestellt.

Beschreibung.

Es schossen schöne, centimeterlange, weissglänzende Säulen an. Die Krystalle scheinen dem geradrhombischen System anzugehören und Combinationen der Prismen I und II mit pinakoïdem Abschluss zu sein. Geruchlos.

Bestimmung, angewandt 1,000 Gramm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	10,00 cc.
1/10 „ NaCl	=	50,00 „
Normal NaOH	=	8,40 „
1/10 „ $AgNO^3$	=	10,55 „

Formel $Hg^8(NO^3)^5(OH)^3 + 4$ aq.

Mol.-Gew. 2033.

	Berechnet			Gefunden
Hg^8	= 1600	= 78,70 %	=	78,80 %
$(NO^3)^5$	= 310	= 14,75 „	=	14,54 „
$(OH)^3$	= 51	= 2,58 „	=	2,72 „
aq.^{4}	= 72	= 3,54 „	=	3,94 „

Salz 41.

Darstellung.

Die 100,0 Gramm Mutterlauge, aus der Salz 40 angeschossen war (vid. pag. 48), weiter bis auf 1/3 Volum eingeengt und zur Krystallisation gestellt.

Beschreibung.

Die schön entwickelten Krystalle sind geruchlos, sehr beständig, entschieden gelb, säulig. Sie scheinen dem monoklinen System anzugehören und Combinationen des Klino- und Orthodomas mit Tinakoid oder Hemipyramide zu sein. (Augitpaare.)

Bestimmung angewandt 0,400 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H	= 10,00 cc.
$^1/_{10}$ „	NaCl	= 30,00 „
Normal	KOH	= 10,61 „
$^1/_{10}$ „	$AgNO^3$	= 19,88 „

Formel $Hg^5 (NO^3)^8(H)^3 + 26$ aq.
resp. $Hg^5 (NO^3)^5 (NO^3H)^3 + 26$ aq.
Mol.-Gew. 1967.
(Somit $^8/_5$ saures Mercuronitrat.)

	Berechnet		Gefunden
Hg^5	= 1000 = 50,83 %		= 50,60 %
$(NO^3)^8$	= 496 = 25,21 „		= 25,1 „
H^3	= 3 = 0,15 „		= 0,15 „
aq. 26	= 468 = 23,79 „		= 24,13 „

D. Darstellung basischer Salze durch Einwirkung von Salzlösungen oder Zerlegungswässern auf überschüssiges Quecksilber in der Wärme, bei verschieden langer Einwirkungszeit.

Salz 65.

Darstellung.

Neutralsalz in etwa der doppelten Gewichtsmenge kochendem Wasser gelöst und die Lösung zehn Minuten lang mit überschüssigem Quecksilber auf dem Dampfbade erhitzt, heiss filtrirt und zur Krystallisation gestellt.

Beschreibung.

Die schön entwickelten, weissglänzenden, säuligen Krystalle scheinen dem geradrhombischen System anzugehören und Combinationen des Prisma's I und II, mit Abschluss der betreffenden Pyramide zu sein. Geruchlos.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

	Verbraucht		Mittel
	Normal NO^3H	=	10,00 cc.
	1/10 „ NaCl	=	50,00 „
	Normal NaOH	=	8,30 „
	1/10 „ $AgNO^3$	=	10,25 „
III. Bestimmung	Normal NaOH	=	8,32 „
	1/10 „ $AgNO^3$	=	10,28 „

Formel Hg 16 (NO^3) 9 (OH) 7 + 8 aq.
Mol.-Gew. 4021.

	Berechnet			Gefunden				
				Mittel			III. Bestimmung	
Hg	16 =	3200 =	79,58 %	= 79,50	%	=	79,44	%
(NO^3)	9 =	558 =	13,87 „	= 14,1	„	=	14,21	„
(OH)	7 =	119 =	2,95 „	= 2,89	„	=	2,85	„
aq.	8 =	144 =	3,58 „	= 3,5	„	=	3,59	„

Salz 25.

Darstellung.

Das Zerlegungswasser vom Salz 15, also 1 Liter Wasser, das auf 60,0 Gramm Neutralsalz eingewirkt hatte, wurde mit überschüssigem Quecksilber zwei Stunden auf dem Dampfbade erhitzt (wobei es sich concentrirte), heiss filtrirt und vom Quecksilber getrennt zur Krystallisation gebracht.

Beschreibung.

Die gut entwickelten Krystalle sind strohgelb, geruchlos, sehr beständig und von festem Gefüge, sodass ihre Auflösung in verdünnter Salpetersäure längere Zeit in Anspruch nimmt. Sie scheinen Prismen oder Domen des schiefrhombischen Systems zu sein.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht	Mittel		III. Bestimmung angew. 0,500 Grm.
Normal NO^3H =	10,00 cc.	=	10,00 cc.
1/10 „ NaCl =	50,00 „	=	25,00 „
Normal NaOH =	8,27 „	=	9,10 „
1/10 „ $AgNO^3$ =	10,20 „	=	5,10 „

Formel Hg 16 (NO^3) 9 (OH) 7 + 8 aq.
Mol.-Gew. 4021.

	Berechnet		Gefunden	
			Mittel	III. Bestimm.
Hg	16 = 3200	= 79,58 %	= 79,60 %	= 79,60 %
(NO^3)	9 = 558	= 13,87 „	= 13,95 „	= 13,51 „
(OH)	7 = 119	= 2,95 „	= 2,94 „	= 3,06 „
aq.	8 = 144	= 3,58 „	= 3,50 „	= 3,73 „

E. Darstellung basischer Salze durch Sättigung wässeriger Neutralsalzlösungen in der Wärme mit Quecksilberoxydul.

Salz 60.

Darstellung.

Neutralsalz 1. in der doppelten Gewichtsmenge kochenden Wassers gelöst, mit einem Ueberschuss von frisch gefülltem Quecksilberoxydul, welches in Wasser suspendirt zugesetzt wurde, fünf bis zehn Minuten lang auf dem Dampfbade erwärmt, heiss filtrirt und zur Krystallisation gestellt.

Das Quecksilberoxydul wurde aus sehr verdünnter Neutralsalzlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Abkühlung ausgefällt und unter Wasser vor Licht geschützt aufbewahrt.

Beschreibung.

Es schossen beim Erkalten zahlreiche, weisse, glänzende, säulige Krystalle an, die geruchlos sind und dem äusseren Anschein nach vollkommen mit denen von Salz 65 übereinstimmen.

Sie scheinen dem geradrhombischen System anzugehören und Combinationen der Primen I und II mit entsprechendem pyramidalem Abschluss vorzustellen.

Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H	= 10,00 cc
$^1/_{10}$ „	NaCl	= 50,00 „
Normal	NaOH	= 8,3 „
$^1/_{10}$ „	$AgNO^3$	= 11,00 „

Formel Hg 16 (NO^3) 9 (OH) 7 + 12 aq.
Mol.-Gew. 4093.

	Berechnet		Gefunden
Hg 16	= 3200	= 78,18 %	= 78,00 %
(NO^3) 9	= 558	= 13,63 „	= 13,64 „
(OH) 7	= 119	= 2,90 „	= 2,89 „
aq. 12	= 216	= 5,27 „	= 5,47 „

III. Intensiv gefärbte basische Salze.

Unter dieser Aufschrift führe ich fünf Körper vor, von denen die ersten drei nach einander bei derselben Darstellungsweise erhalten wurden. Die beiden letzten hätten sich auch unter der Rubrik „basische Salze; erhalten durch Zerlegung von Neutralsalz mit kaltem Wasser", abhandeln lassen, sind aber der intensiven Färbung halber hier besprochen und dort nur kurz erwähnt.

Die Körper 26, 27 und 50 wurden auf folgende Weise erhalten:

Darstellung.

Geleitet von der Erfahrung, dass neutrale wie basische Oxydulsalze beim Zerreiben und nachher fortgesetztem Auswaschen mit kaltem Wasser zerfallen und zunächst ein schwefelgelbes Pulver liefern, das bei weiterem schrittweisen Auswaschen rothgelb, dann chromgrün und zuletzt grüngrau wird, ein Vorgang, der sich bei Anwendung von heissem Wasser in rascherem Tempo vollzieht, wurden eine Anzahl von Resten neutraler wie basischer Salze, mit Zerlegungswässern und Mutterlaugenresten in eine Porzellanschale zusammengegeben und auf dem Dampfbade erwärmt.

Nach erfolgter Lösung wurde ziemlich weit eingeengt, sodass beim Erkalten der ganze Rest zu einem Krystallkuchen erstarrte, der von wenig stark saurer Mutterlauge umflossen war.

Der von der Mutterlauge möglichst befreite Krystallkuchen wurde nun wiederholt mit erneuten Mengen kalten Wassers

angerieben und stehen lassen, bis eine gleichmässig hellgelbe Färbung durch die Gesammtmenge des Abgeschiedenen eingetreten war. Das Ganze wurde nun auf einen Glastrichter mit Glaswollepfropf gebracht und abtropfen lassen.

Das zwischen Filtrirpapier bei Zimmertemperatur getrocknete Pulver stellt Körper 26 vor.

Der auf dem Glastrichter verbliebene grössere Theil von 26 wurde unter Umrühren mit kaltem Wasser weitergewaschen, infolge dessen bald Färbung in Dunkelgelb und dann in Rothgelb erfolgte.

Ein Theil dieses rothgelben Pulvers herausgenommen und wie beschrieben isolirt stellt Körper 27 vor.

Das bei Gewinnung der Körper 26 und 27 abtropfende Zerlegungswasser tropfte in eine Glasflasche, die bereits ein Liter Zerlegungswasser enthielt, das auf 60,0 Grm. Neutralsalz eingewirkt hatte. Mit Beginn des Eintropfens bildete sich zu meiner Ueberraschung, von der Einfallstelle ausgehend, ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit gleichmässig schwefelgelb färbte. Gesammelt und getrocknet stellt er Salz 50 vor.

Bestimmungsverfahren bei den Körpern 26, 27 und 50.

Diese drei Körper erwiesen sich als erheblich oxydhaltig, es musste daher das in der Einleitung besprochene, seither angewandte Verfahren, wie folgt, modificirt werden.

Nach dem Lösen in Normalsalpetersäure und Ausfällen des Quecksilberoxyduls mittels $^1/_{10}$ Normalkochsalzlösung Ueberschuss, wie seither, wurde Filtrat und Waschwasser vom ausgefällten Hg^2Cl^2 mit einem kleinen Ueberschuss von Normalalkali versetzt.

Das hierdurch ausgefällte Quecksilberoxyd wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, vollkommen ausgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet und gewogen.

Im Abgelaufenen wurde nun mit $^1/_{10}$ Normal-Salpetersäure der Neutralisationspunkt rückwärts bestimmt und nun, wie be-

kannt, der Natriumchloridrest durch $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat ermittelt.

Die Umsetzung und die sich daraus ergebenden Zahlen für die Berechnung wird durch folgende Formgleichungen klargestellt.

Gleichung 1.

Oxydulsalz wie Oxydsalz neutral.

$$Hg'\,2\,(NO^3)\,2 + Hg''(NO^3)\,2 + 10\,(NO^3H) + 10\,(NaCl)$$
$$= (Hg'^2Cl^2) + (Hg''Cl^2Na^2Cl^2) + 10\,(NO^3H) + 4\,(NaCl)$$
$$+ 4\,(NaNO^3) + 12\,(NaOH)$$
$$= HgO + 11\,(H^2O) + 8\,(NaCl) + 14\,(NaNO^3) + 8\,(AgNO^3)$$
$$= 8\,(AgCl) + 22\,(NaNO^3) + 11\,(H^2O).$$

Gleichung 2.

Oxydulsalz neutral, Oxydsalz basisch.

$$Hg'\,2\,(NO^3)\,2 + (Hg''NO^3,OH) + 10\,(NO^3H) + 10\,NaCl.$$
$$(Hg'^2Cl^2) + (Hg''Cl^2Na^2Cl^2) + 4\,(NaNO^3) + (H^2O) + 9\,(NO^3H)$$
$$+ 11\,(NaOH).$$
$$(Hg''O) + 11\,(H^2O) + 8\,(NaCl) + 13\,(NaNO^3).$$

Gleichung 3.

Oxydulsalz basisch, Oxydsalz neutral.

$$(Hg'^2(NO^3)\,OH) + (Hg''(NO^3)^2) + 10\,(NO^3H) + 10\,NaCl$$
$$= (Hg'^2Cl^2) + (HgCl^2Na^2Cl^2) + 4\,(NaCl) + 4\,(NaNO^3)$$
$$+ (H^2O) + 9\,NO^3H + 11\,(NaOH)$$
$$= (Hg''O) + 11\,(H^2O) + 8\,(NaCl) + 13\,(NaNO^3).$$

Gleichung 4.

Oxydulsalz und Oxydsalz basisch.

$$(Hg'\,2\,(NO^3)OH) + (Hg''(NO^3)OH) + 10\,(NO^3H) + 10\,(NaCl)$$
$$= (Hg'^2Cl^2) + (Hg''Cl^2Na^2Cl^2) + 4\,(NaNO^3) + 4\,(NaCl)$$
$$+ 2\,(H^2O) + 8\,(NO^3H) + 10\,(NaOH)$$
$$= (Hg''O) + 11\,(H^2O) + 8\,(NaCl) + 12\,(NaNO^3).$$

Der schliessliche Verbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung lässt genau die als Oxydul vorhanden gewesene Quecksilbermenge erkennen.

Ebenso fällt die Gewichtsbestimmung der als Oxyd vorhanden gewesenen Quecksilbermenge ziemlich genau aus.

Die Quecksilberbestimmung auf dem eingeschlagenen Wege als Oxyd wird sonst nicht besonders empfohlen, da Quecksilberoxyd in wässrigen Flüssigkeiten nicht ganz unlöslich ist. Trotzdem wurde dieselbe hier, der Einfachheit des Verfahrens halber, angewandt und lieferte ganz befriedigende Resultate.

Die Flüssigkeitsmengen waren erstens nicht gross und die Art derselben, schwach alkalische Lösung von Natronsalpeter und Kochsalz, der Löslichkeit des Quecksilberoxydes wohl nicht förderlich, sodass die Ablaufeflüssigkeit sich nahezu als frei von Quecksilber erwies.

Die als Schwefelquecksilber einigemal ausgeführte Bestimmung des Oxyds, durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Auswaschen mit schwefligsaurer Natronlösung, Trocknen und Wägen bei 100° C. befriedigte mich weit weniger, da sie immer zu hohe Resultate lieferte.

Der Verbrauch an Normalalkali giebt auch in diesem Falle bestimmten Aufschluss über die gebunden gewesene Salpetersäuremenge. Ihre Berechnung ergibt sich aus folgenden mathematischen Schlüssen, die uns ein schärferer Blick auf die Formgleichungen aufdrängt.

1. Der Gehalt an Quecksilberoxydulsalz kann nie einen Plusverbrauch von Natronlauge (gegenüber der zugesetzten Salpetersäuremenge) in Scene setzen. Als Neutralsalz lässt es den Alkalienverbrauch unbeeinflusst, als basisches Salz drückt es ihn zu einem grösseren oder kleineren Minus herab, das sein Maximum in der vollkommenen Basicität desselben im Vorhandensein als Quecksilberoxydul erreichen würde.

2. Der Gehalt an Quecksilberoxydsalz kann umgekehrt nie einen Minusverbrauch von Natronlauge veranlassen. Bei vollkommener Basicität, nämlich beim Vorhandensein als Quecksilberoxyd, würde es den Alkaliverbrauch auch unbeeinflusst lassen, in allen anderen Fällen muss es einen Plusverbrauch hervorrufen, der sein Maximum im Vorhandensein als Neutralsalz erreichen würde.

3. Haben wir nun die Quecksilbermengen in ihren zwei verschiedenen Formen ermittelt, so ergibt sich aus dem in

einem Plus oder Minus, oder als plus, minus O (gegenüber der zugesetzten Salpetersäuremenge) zum Ausdruck kommende Verbrauch von Natronlauge:

a. die gebunden gewesene Gesammtmenge von Salpetersäure,

b. können wir bei einer gleichen Vertheilung derselben auf die vorhandenen Quecksilbervalenzen die Formel der ursprünglichen Salze aller Wahrscheinlichkeit nach konstruiren.

I. Beweis.

Bei Formelgleichung 3 würden wir finden:

Hg' = 400,0 Milligrm. = 2 Molek. = 2 Valenzen
Hg'' = 200,0 „ = 1 „ = 2 „

ferner einen Verbrauch von Normalnatronlauge von plus 1,00 cc.

a. Lassen wir die Hg'-Valenzen ihren Gesammteffect nach minus und die Hg''-Valenzen nach plus hin ausüben, so müsste der Natronlaugenverbrauch = +, — 0 sein. Es würde dies einen Gehalt an gebunden gewesener Salpetersäure von 2 Molekülen, an den Hg''-Valenzen lagernd, anzeigen. Der Natronlaugeverbrauch beträgt aber = + 1 cc; somit ist noch ein Molekül Salpetersäure mehr vorhanden, was nur, da die Hg''-Valenzen gesättigt sind, an einer Hg'-Valenz lagern kann.

Es wäre somit der ursprüngliche Salpetersäuregehalt = 3 Moleküle und die Lagerung als $(Hg'^2NO^3OH) + (Hg''(NO^3)^2)$ gefunden.

b. Bei Ausübung des Gesammteffects aller vorhandenen Hg-Valenzen, würde bei einer Gesammtdifferenz von 4 Werthseinheiten ein Natronlaugeverbrauch von +, — 0 zum Ausdruck kommen, während jeder der entgegengesetzt wirkenden Componenten allein einen Verbrauch von plus 2 cc resp. minus 2 cc veranlasste. Es ist aber in dem zu beweisenden Fall die negative Wirkung von der positiven nicht allein gedeckt (was das Vorhandensein zweier Moleküle Salpetersäure beweist) sondern es ist noch ein Plusverbrauch von 1 cc Natronlauge vorhanden, der einem Molekül Salpetersäure entspricht, das an einer Hg'-Valenz lagert.

Nachsatz zu Beweis I a.

Die Menge der gebunden gewesenen Salpetersäure geht sicher durch Anwendung der voraufgestellten Sätze hervor, doch ist betreffs der Lagerung in dem vorliegenden Fall noch eine zweite Möglichkeit vorhanden, die uns bei Gleichung 2 entgegentritt. Es können auch die beiden negativen Valenzen durch Sättigung mit (NO^3) ihres Einflusses beraubt sein und die vorgefundene Menge von plus 1 Molekül Salpetersäure, durch Sättigung einer positiven Valenz hervorgerufen werden, sodass die zu bestimmenden Salze auch die Formel ($Hg'_2(NO^3)^2$) + $Hg''NO^3,OH$) haben könnten.

Suchen wir nun die Sätze 1, 2 und 3 an der Formelgleichung 4 zu beweisen.

Wir würden finden:

Hg' = 400,0 Milligrm. = 2 Molek. = 2 Valenzen
Hg'' = 200,0 „ = 1 „ = 2 „
Normalnatronlauge Verbrauch = +, — 0.

Es wären hier bei Anwendung der Sätze 1 und 2, analog wie bei Beweis I, zunächst die beiden Schlüsse zulässig, dass

a) die beiden negativen Valenzen mit Salpetersäure gesättigt und die beiden positiven ganz basisch wären, oder umgekehrt.

Das Vorhandensein zweier Moleküle Salpetersäure wäre also erwiesen.

Die absolute Basicität des einen Factors neben der vollkommenen Sättigung des anderen ist in dem vorliegenden Fall wohl ausgeschlossen, da eine wesentliche Verschiedenheit der Intensität der basischen Eigenschaften des Quecksilbers in der Oxydul- oder Oxydform, der Salpetersäure gegenüber, nicht besteht. Es erscheint vielmehr eine den Valenzen entsprechende Vertheilung der sättigenden Materie durchaus wahrscheinlich.

Diese Vertheilung würde aber, entsprechend der Gleichung 4, für die zu bestimmenden Salze die Formel (Hg'_2NO^3,OH) + ($Hg''NO^3OH$) ergeben.

Wenden wir nun diese Sätze auf die Zahlen an, die wir bei der Bestimmung der Körper 26, 27 und 50 gefunden haben.

Körper 26.

Bestimmung angewandt 0,500 Grm.

Verbraucht	Mittel
Normal NO^3H	= 20,00 cc.
$^1/_{10}$ „ NaCl	= 30,00 „
Normal NaOH	= 20,38 „
$^1/_{10}$ „ $AgNO^3$	= 18,85 „
Gefunden Hg''O	= 0,222 Grm.

Es ergibt sich hieraus, ausgerechnet auf 1,000 Grm.:

Hg' = 460,00 Milligrm. = 2,30 Molek. = 2,30 Valenz.
Hg'' = 411,00 „ = 2,055 „ = 4,11 „

Die Differenz des Natronlaugeverbrauchs, gegenüber der zugesetzten Salpetersäure, beträgt + 0,76 cc. = 0,76 Mol. = 0,76 Valenz.

Die negativen Valenzen sind durch die positiven aufgehoben und noch um + 0,76 überschritten, was einen Gehalt an gebundener Salpetersäure von (an Hg'-Valenzen) (negative) = 2,30 Mol.
+ = 0,76 „
im Körper 26 gebundene NO^3 = zusammen 3,06 Mol. bewiese.

Bei gleicher Vertheilung auf die gesammten Quecksilbervalenzen = 6,41 Valenzen erhalten wir:

An 2,3 Mol. Hg' = 1,097 Mol. NO^3
An 2,055 „ Hg'' = 1,960 „ NO^3.

Es würde sich daher die Formel ergeben:

fürs Oxydulsalz = $(Hg'^2\ NO^3,OH)$
fürs Oxydsalz = $(Hg''NO^3,OH)$.

Oxydulsalz Formel (Hg'^2NO^3,OH).

	Berechnet	Gefunden
Hg'^2	= 400 = 83,50 %	= 83,84 %
NO^3	= 62 = 12,94 „	= 12,40 „
OH	= 17 = 3,54 „	= 3,75 „

Oxydsalz Formel = (Hg''NO^3,OH).

	Berechnet		Gefunden	
Hg''	= 200 =	71,68 %	=	72,28 %
NO^3	= 62 =	22,22 „	=	21,28 „
OH	= 17 =	6,09 „	=	6,42 „

Direct gefundene Gewichtsmengen.

Oxydulsalz			Oxydsalz		
Hg' =	0,460 Grm. =	2,30 Mol.	Hg'' =	0,411 Grm. =	2,055 Mol.
NO^3 =	0,068 „ =	1,097 „	NO^3 =	0,121 „ =	1,96 „
OH =	0,0206 „ =	1,21 „	OH =	0,0365 „ =	2,15 „
	0,5486 Grm.			0,5685 Grm.	

0,5685 „

1,1171 „

Die Addition des direct Gefundenen, einschliesslich des nach den vorentwickelten Sätzen Berechneten, ergibt eine Zahl, die die angewandte Menge Substanz um 10 % überschreitet.

Die Berechnung stützt sich auf die Annahme, dass in dem Körper 26 Quecksilber und Salpetersäure sich in Verbindungsverhältnissen befinden, welche den seither beobachteten bei den echt basischen Salzen entsprechen. Mit den von Brooks[1]) für salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd der Formel (Hg^2O, $2HgO$, N^2O5) gefundenen und von Gerhardt bestätigten Zahlen[2]) zeigen die oben gefundenen einige Aehnlichkeit.

Es wäre nach den neueren Annahmen von der Existenz von Salpetersäureformen, analog den Säuren des Phosphors, (Michaelis-Otto nimmt für das Brook'sche Salz die Formel an:

$$Hg^{2}\begin{matrix}\diagup ONOO^2Hg \\ \diagdown ONOO^2Hg\end{matrix}$$

und betrachtet es demnach für das neutrale Oxyduloxydsalz der Orthosalpetersäure)[3]) nach dieser Richtung hin nicht schwer, eine Erklärung für die obigen Verhältnisse zu finden.

---

[1]) vid. Gmelin, Kraut III pag. 805.

[2]) Poggendorf, Annal. 66, 63.

[3]) Nach Ansicht von Professor Claus ist das „Brook'sche Salz" und sind die hier aufgeführten Oxyduloxydsalze, einfach wie folgt aufzufassen.

Die oft wiederholten Bestimmungen des Körpers 25 zeigten jedoch Abweichungen unter einander, wie sie sonst bei keinem Salze beobachtet wurden. Es ist desshalb wohl anzunehmen, dass wenn wir noch den Befund des Körpers unterm Mikroskop in Betracht ziehen, derselbe nur als ein mechanisches Gemenge verschiedener Individuen anzusehen ist. Der Hauptsache nach wäre er daher, als ein Gemenge nahezu gleicher Gewichtstheile, $^1/_2$ basischen Oxydul- und Oxydsalzes zu bezeichnen.

Beschreibung von Körper 26.

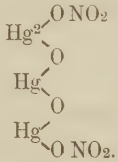
Rein schwefelgelbes Pulver.

Unterm Mikroskop Krystalle von sehr ungleicher Grösse, meist Trümmer, mit wohlausgebildeten, helleren kleinen Krystallen durchsetzt, die dem Anscheine nach geradrhombische Pinakoïde sind.

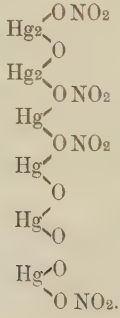
Körper 27.

Darstellung erwähnt.

Er bemerkt als Referent der Arbeit an dieser Stelle: Dieser Zusammenhang führt sich einfach auf Oxydoxydulsalze zurück!



Eine andere Auffassung wäre mit verdoppelter Formel:



Bestimmung angewandt 1,000 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal NO^3H	=	30,00 cc
1/10 „ NaCl	=	30,00 „
Normal KOH	=	30,41 „
1/10 „ $AgNO^3$	=	18,76 „
Gefunden $Hg''O$	=	0,184 Grm.

Der Verbrauch an Normal-Kalilauge beträgt = plus 0,82 cc (pro 1,00 Grm.).

Die Berechnung ergibt hieraus für 1,000 Grm. Substanz:

Hg' = 0,4496 Grm. = 2,248 Molek. = 2,248 Valenzen
Hg'' = 0,3407 „ = 1,70 „ = 3,40 „

Die negativen Valenzen sind von den positiven aufgehoben und noch durch einen Plus-Effect von 0,82 Mol. überschritten.

Die Menge gebundener Salpetersäure beträgt daher = **3,068 Mol. = 0,1902 Grm.**

Gesammtzusammensetzung.

Oxydulsalz			Oxydsalz		
Hg' = 0,4496 Grm.	= 2,248 Mol.		Hg'' = 0,3407 Grm.	= 1,70 Mol.	
NO^3 = 0,0755 „	= 1,219 „		NO^3 = 0,1145 „	= 1,848 „	
OH = 0,0174 „	= 1,029 „		OH = 0,0265 „	= 1,559 „	
0,5426 Grm.			0,481,7 Grm.		
0,4817 „					
1,0243 Grm.					

Auch hier ergibt die Addition des Gefundenen 2,4 % mehr, als Substanz angewandt war, und gilt alles bei Körper 26 Ausgesprochene auch hier.

Ausrechnung in Procenten.

Oxydulsalz Formel (Hg^2NO^3,OH).

	Berechnet	Gefunden
Hg^2	= 400 = 83,50 %	= 82,85 %
NO^3	= 62 = 12,94 „	= 13,92 „
OH	= 17 = 3,54 „	= 3,22 „

Oxydsalz Formel ($Hg'NO^3,OH$).

	Berechnet		Gefunden
Hg' =	200 =	71,68 % =	70,71 %
NO^3 =	63 =	22,22 „ =	23,79 „
OH =	17 =	6,09 „ =	5,49 „

Das Gesammtbild der Bestimmung zeigt uns auch hier basische Halbnitrate des Quecksilberoxyduls wie Oxydes, doch tritt die Menge des letzteren sehr zurück.

Beschreibung.

Rothgelbes Pulver, Farbenton beständig. Unterm Mikroskop meist grössere Krystalltrümmer, mit kleinen, hellen, wohlentwickelten Krystallen, anscheinend geradrhombischen Pinakoïden durchsetzt. Beim Lösen in Normal-Salpetersäure, zunächst seine Farbe rückwärts in Hellgelb ändernd.

Salz 50.

Darstellung bekannt.

Bestimmung angewandt 0,500 Grm.

Verbraucht		Mittel
Normal	NO^3H =	10,00 cbc
1/10 „	NaCl =	30,00 „
Normal	NaOH =	9,52 „
1/10 „	$AgNO^3$ =	15,30 „

Gefunden $Hg''O$ = 0,0486 Grm.

Die Berechnung hieraus ergibt für 1,000 Grm. Substanz gefunden:

Hg' = 0,588 Grm. = 2,94 Molek. = 2,94 Valenzen
Hg'' = 0,090 „ = 0,45 „ = 0,09 „

Der Verbrauch an Normalnatronlauge beträgt = minus 0,96 cbc = Mol. = Valenzen. Die negativen Valenzen haben den Einfluss der positiven ausgeglichen und ihn dann noch um minus 0,96 Moleküle überschritten.

Der Gehalt an gebundener Salpetersäure beträgt daher = 1,98 Mol. = 122,76 Milligrm.

Gesammtzusammensetzung.

Oxydulsalz			Oxydsalz		
Hg' = 0,588	Grm. = 2,94	Mol.	Hg'' = 0,090	Grm. = 0,45	Mol.
NO^3 = 0,0936	„ = 1,51	„	NO^3 = 0,0285	„ = 0,46	„
OH = 0,0255	„ = 1,5	„	OH = 0,0078	„ = 0,046	„
aq. = 0,127	„ = 7,1	„	aq. = 0,039	„ = 2,1	„
0,83466			0,16539		

Der Krystallwassergehalt ist aus der Differenz durch gleiche Vertheilung unter die Hg-Valenzen gefunden.

Das Gesammtbild der Zahlen zeigt, dass wir auch hier halbbasische Nitrate des Quecksilberoxyduls wie Oxydes vor uns haben, mit je 5 Molekülen Krystallwasser.

Ausrechnung in Procenten.

Oxydulsalz.

	Berechnet	Gefunden
Hg^2	= 400 = 70,3 %	= 70,44 %
NO^3	= 62 = 10,89 „	= 11,21 „
OH	= 17 = 2,98 „	= 4,72 „
$aq.^5$	= 90 = 15,81 „	= 23,61 „

Oxydsalz.

	Berechnet	Gefunden
Hg''	= 200 = 54,00 %	= 54,41 %
NO^3	= 62 = 17,00 „	= 17,24 „
OH	= 17 = 4,6 „	= 4,72 „
$aq.^5$	= 90 = 24,32 „	= 23,61 „

Die einzelnen Bestimmungen dieses Körpers zeigen Uebereinstimmung, sodass das Mittel derselben eine zulässig stimmende Analyse gibt.

Oxydul- und Oxydsalz sind hier nahezu im runden Gewichtsverhältniss von 5 : 1 vertreten.

Beschreibung.

Leichtes, schwefelgelbes, sich glatt anfühlendes Pulver. Unterm Mikroskop gleichartige, kleine sehr schmale Prismen,

scheinbar dem geradrhombischen System angehörig, mit theilweise steilpyramidalem Abschluss. Der ursprüngliche Farbenton wird beibehalten.

Salz 43.

Darstellung.

Siebzig Gramm Neutralsalz 1 wurden mit 500,0 Grm. kaltem Wasser fein zerrieben und unter Umrühren $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Das gebildete, weisse Krystallpulver = ($^3/_5$ Salz + 2 aq.), vom Zerlegungswasser befreit, wurde aufs Neue mit 500,0 Grm. kaltem Wasser angerührt, wobei die weisse Farbe desselben bald in Rothgelb überging, nach halbstündigem Stehen durch Abtropfenlassen etc., wie bekannt, isolirt. Die röthlichgelbe Farbe des Krystallpulvers blieb beim Trocknen und Aufbewahren in erster Zeit unverändert.

Nach einigen Wochen ging die Farbe in Gelbgrün über und hat von da ab immer dunklere Farbentöne angenommen, sodass sie jetzt als chromgrün bezeichnet werden muss.

Bestimmung angewandt 0,500 Grm.

Verbraucht		Mittel	
Normal	NO^3H =	10,00	cbc
$^1/_{10}$ „	NaCl =	30,00	„
Normal	NaOH =	9,117	„
$^1/_{10}$ „	$AgNO^3$ =	10,66	„

Das Salz erwies sich als oxydfrei.

Formel $Hg'^{11}(NO^3)^6OH^5 + 10$ aq.

Mol.-Gew. 2837.

	Berechnet		Gefunden
Hg^{11} =	2200 =	77,54 % =	77,36 %
$(NO^3)^6$ =	372 =	13,11 „ =	13,03 „
$(OH)^5$ =	85 =	2,99 „ =	3,00 „
aq. 10 =	180 =	6,34 „ =	6,60 „

Eigenschaften.

Röthlich-gelbes, krystallinisches Pulver, mit der Zeit sich dunkler färbend. Oxydfrei. Unterm Mikroskop gleichmässige,

schmale Säulen, anscheinend geradrhombische Prismen darstellend. Geruchlos.

Salz 90.

Darstellung.

Salz 43 unter Umrühren mit kaltem Wasser weiter ausgewaschen, bis die Färbung eine gleichmässig dunkelgrüne geworden war.

Nach vollkommnem Abtropfen, wie bekannt, isolirt und geborgen.

Die Farbe ging allmälig in Dunkelgrün über.

Bestimmung angewandt 0,500 Grm.

Verbraucht		Mittel	
Normal	NO^3H =	10,00	cbc
$^1/_{10}$ „	NaCl =	30,00	„
Normal	KOH =	9,117	„
$^1/_{10}$ „	$AgNO^3$ =	12,25	„

Das Salz ist oxydfrei.

Formel $Hg^4(NO^3)^2(OH)^2 + 9$ aq.

Mol.-Gew. 11,20.

	Berechnet		Gefunden
Hg^4 =	800 = 71,51 %	=	71,40 %
$(NO^3)^2$ =	124 = 11,07 „	=	11,07 „
$(OH)^2$ =	34 = 3,035 „	=	3,036 „
aq.^{9} =	162 = 14,46 „	=	14,84 „

Lefort gibt diese Formel, auch im Krystallwassergehalt die OHgruppen eingerechnet übereinstimmend, für das von anderen Autoren als Neutralsalz bestimmte und bezeichnete Salz (vid. pag. 10 und 8 d. Arb.)

Lefort gibt dort auch die Darstellung an. Er fand 68,0 % Hg und 6,93 — 7,25 % Stickstoff.

Beschreibung.

Dunkel grüngraues, krystallinisches Pulver, mit der Zeit dunkler werdend. In Normalsalpetersäure langsam löslich. Unterm Mikroskop schmale Säulen, anscheinend geradrhombische

Prismen mit pyramidalem Abschluss, grösser und schöner entwickelt als bei Salz 43.

Resumé über die intensiv gefärbten Körper.

Der Gehalt der Körper 26, 27 und 50 an Oxydsalz ist vor der Zerlegung des Darstellungsmaterials durch Wasser entstanden, und zwar gelegentlich dessen Herrichtung, infolge der durch erhebliches Einengen zu stark sauer gewordenen Salzlösung.

Bei der Zerlegung oxydfreien Neutralsalzes mit kaltem Wasser wird kein Oxydsalz gebildet.

Die Entstehung von Salz 50 kam überraschend, da sie nicht erwartet werden konnte.

Eintropfende — wie auffangende Flüssigkeit waren saure Zerlegungswässer, bei deren Zusammentreffen der Körper 50 entstand. Als Lösung saurer Salze aufgefasst, bestand allerdings eine nicht unerhebliche Differenz der Concentration zwischen beiden. Die Beständigkeit der Farbentöne der oxydhaltigen Körper, gegenüber den oxydfreien, verdient auch noch hervorgehoben zu werden.

Schliesslich interessirte es mich zu erfahren, ob der Zerfall der Neutralsalze, der durch schrittweise, nacheinander einwirkende Wassermengen bis zu basischen Salzen bestimmter Farbentöne geht, auch, wie wohl anzunehmen, durch einmalige, grössere Wasserzusätze (und welche?) zu erzielen sei.

Fünfzig Gramm Neutralsalz wurden zerrieben und mit 350,0 Grm. kaltem Wasser versetzt. Hierauf wurden nacheinander noch fünfmal je 350,0 Grm. Wasser unter Umrühren und 10 Minuten langem Stehenlassen zugesetzt, bis der Raum des Becherglases weitere Zusätze unmöglich machte.

Es waren also zu 50,0 Grm. Neutralsalz 2100,0 Grm. Wasser gesetzt; ohne dass das sich abgeschieden habende weisse Krystallpulver, irgend welche mit dem Auge wahrnehmbare Veränderung erfahren hätte. Auch nach mehrtägigem Stehen trat keine Veränderung ein. Es wurde nun umgekehrt verfahren,

indem in ein, mit 2 Liter kaltem Wasser gefülltes Becherglas eine Lösung von Neutralsalz in der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers eingetropft wurde.

Auch hier war nur eine weisse Abscheidung aus den einfallenden Tropfen zu beobachten, die selbst nach Stunden eine andere Färbung nicht zeigte.

Erst am andern Tage war ein leichter, grüngrauer Bodensatz zu beobachten. Das Glas hatte an einem sehr belichteten Orte gestanden.

Resumé über die im II. Theile der Arbeit unter der Aufschrift „Basische Salze" vorgeführten Körper.

Die im II. Theil der Arbeit besprochenen Körper sind einzutheilen in:

A. zehn basische Mercuronitrate,

B. zwei saure Mercuronitrate,

C. drei gemischte Salze, die sich als halbbasisches Oxydulnitrat mit verschiedenen Mengen halbbasischen Oxydnitrates erwiesen.

Die basischen Mercuronitrate stellen ihre Basicität nach geordnet folgende Reihe dar:

Tabelle D. Basische Mercuronitrate.

Basicität	Namen	Aqua	Hg'	NO^3	OH	Krystallwasser	Bezeichnung in der Arbeit
$^3/_4 = {}^{12}/_{16}$	Basisches Mercuronitrat. +	2 aq.	4	3	1	2	Salz 17.
$^5/_8 = {}^{10}/_{16}$	„ „ +	1 aq.	8	5	3	1	„ 15.
$^5/_8 = {}^{10}/_{16}$	„ „ +	4 aq.	8	5	3	4	„ 40.
$^3/_5$	„ „ +	1 aq.	5	3	2	1	„ 11.
$^3/_5$	„ „ +	2 aq.	5	3	2	2	„ 70.
$^6/_{11}$	„ „ +	10 aq.	11	6	5	10	„ 43.
$^9/_{16} = {}^9/_{16}$	„ „ +	6 aq.	16	9	7	6	„ 45.
$^9/_{16} = {}^9/_{16}$	„ „ +	8 aq.	16	9	7	8	„ 25 und 65.
$^9/_{16} = {}^9/_{16}$	„ „ +	12 aq.	16	9	7	12	„ 60.
$^1/_2 = {}^8/_{16}$	„ „ +	4,5aq.	2	1	1	4,5	„ 90.

Tabelle E. Saure Mercuronitrate.

Namen	Hg'	NO^3	H der ungesättigten Säurehydroxylgruppe	Krystallwasser	Bezeichnung in der Arbeit
$^5/_4$ saures Mercuronitrat + 8 aq.	4	5	1	8	Salz 80.
$^8/_5$ „ „ + 26 aq.	5	8	3	26	„ 41.

Das basische $^9/_{16}$ Salz + 8 aq. wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten (vid. pag. 60 und 59) und scheint dimorph zu sein.

Die weitgehendsten basischen Salzformen werden durch Spaltung der Neutralsalze mit Wasser erreicht. Die Grenze der Bildungsmöglichkeit höchst basischer Salzformen scheint mit dem $^1/_2$ Salz erreicht zu sein.

Die Zerlegung der Neutralsalze und später der basischen durch Wasser in sich abscheidendes, basisches und gelöst bleibendes saures Salz, geht schrittweise vor sich und ist die grössere oder geringere Basicität des abgeschiedenen Salzes in erster Linie abhängig von dem Verhältniss der einwirkenden Wassermenge zur Menge des zerlegt werdenden Salzes.

In zweiter Linie ist die Temperatur von Einfluss, bei der die Einwirkung stattfindet. Je höher die Temperatur des einwirkenden Wassers, desto weiter geht die Zerlegung.

Ob die Dauer der Einwirkung auch eine Rolle spielt, vermochte ich bis jetzt nicht zu beobachten.

Das Maximum der Aufnahmefähigkeit von Quecksilber in den Neutralsalzkörper in der Wärme (bei 100°), sei ihm nun dasselbe als Metall oder Quecksilberoxydul geboten, scheint bei dem $^9/_{16}$ Salz erreicht zu sein (vid. Salze 25, 60, 65 pag. 60, 61 und 59).

Ueber die Krystallform der basischen Salze kann ich mich, da ich dieselbe nicht zweifellos sicher festzustellen in der Lage bin, nur ganz allgemein dahingehend äussern, dass die meisten

basischen Salze im geradrhombischen System krystallisiren und nur einzelne dem monoklinen System anzugehören scheinen. [Vielleicht nimmt sich ein junger Fachkrystallograph der Bestimmung der Krystalle an.]

Die Krystalle der basischen wie der sauren Salze machen gegenüber denen der Neutralsalze den Eindruck grösserer mechanischen wie chemischen Beständigkeit. Sie riechen nicht nach Salpetersäure und geben weder im Vacuum noch an der Luft Wasser ab. Ihr Krystallwassergehalt steht mit der Zahl der salzbildenden Quecksilberatome in einfacher Proportion.

Die basischen wie die sauren Salze können als Salze (zum Theil Neutralsalze) der sogenannten condensirten Salpetersäuren neuerer Ansicht aufgefasst werden und gelingt die Formulirung dieser Anschauung entsprechend leicht, wie später erörtert werden wird. Höchst auffallend ist das ganz verschiedene Verhalten der Zerlegungswässer gegenüber dem der sauren Mutterlaugen, wie wir sie bei Darstellung der Neutralsalze erhielten. Im Grunde genommen stellen doch beide Flüssigkeiten nahezu dasselbe dar. Sie sind als Auflösungen von Neutralsalz in Salpetersäure haltigem Wasser zu bezeichnen.

Während die Mutterlaugen nun, sowohl beim raschen Einengen in der Wärme, wie beim langsamen Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur stets nur Neutralsalze auskrystallisiren lassen, liefern die Zerlegungswässer bei verschieden starkem Einengen zuerst verschiedene basische Salze, und nun krystallisiren, bei weiterem Einengen, saure Salze oder Neutralsalze aus.

Es legt dies den Gedanken nahe, dass die Mutterlaugen thatsächlich nur als Lösungen von Neutralsalz in verdünnter Salpetersäure aufzufassen sind, die Zerlegungswässer dagegen wässrige Lösungen von chemisch gebundenen, sauren Salzen vorstellen.

Theoretisches über die basischen und sauren Salze.

Versuchen wir es nun, uns ein Bild in Formeln von den durch Wasserzusätze eintretenden Zerlegungen der Salze zu machen und beginnen wir mit dem einfachsten Fall, der Spaltung von Neutralsalz zu einhalbbasischem Salz. (Salz 90.) Denken wir uns die Structur im Neutralsalz der folgenden Formel entsprechend:

$$\begin{matrix} Hg & - & O & - & N\overset{O}{\underset{O}{}} \\ | & & & & \\ Hg & - & O & - & N\overset{O}{\underset{O}{}} \end{matrix}$$

Lassen wir nun zwei solcher Moleküle mit Wasser in Wechselwirkung treten, so entsteht nach älterer Auffassung, unter Eintritt der Elemente eines H^2O Moleküls, gemäss der Gleichung

$$2\ (Hg^2(NO^3)^2) + H^2O =$$
$$(Hg^2NO^3,OH) + (Hg^2(NO^3)^2NO^3H)$$

= 1 Molekül $^1/_2$ basisches Mercuronitrat und (chemische Bindung angenommen) 1 Molekül $^3/_2$ saures Mercuronitrat.

Sehen wir uns nun das $^1/_2$ basische Salz etwas näher an und versuchen wir einen symmetrischen Aufbau der es zusammensetzenden Atome, so fällt uns auf, dass, wenn wir zwei Moleküle zusammenziehen und aus denselben ein Molekül H^2O austreten lassen, wir das Neutralsalz der Pyrosalpetersäure vor uns haben.

$2\ (Hg^2NO^3,OH)$ minus H^2O $= (Hg^4N^2O7) + H^2O$.

Die Structur dieses „neutralen Pyronitrates“ wäre:

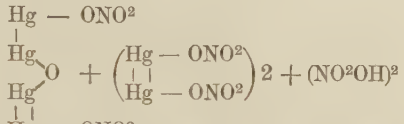
$$\begin{matrix} Hg & - & O & & & & O & - & Hg \\ | & & \diagdown & & & & \diagup & & | \\ & & O\text{-}N\text{-}O\text{-}N\text{-}O & & & & & & \\ | & & \diagup & & & & \diagdown & & | \\ Hg & - & O & & & & O & - & Hg \end{matrix}$$ [1]).

---

[1]) Referent, Professor Dr. Claus, bemerkt: Wenn die Bildung dieser basischen Salze auf der Salpetersäure — also auf der Existenz einer solchen Pyrosalpetersäure — beruhte, dann müsste es auch Salze derselben mit einwerthigen Metallen geben! So lange das nicht nachgewiesen ist, hat diese Hypothese keine Berechtigung.

$$4\begin{pmatrix} HgO & - & NO^2 \\ HgO & - & NO^2 \end{pmatrix} + H^2O =$$

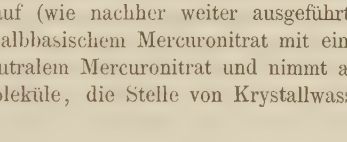
Auf den Gedanken, in dem $^1/_2$ bas. Mercuronitrat plus 9 aq. das neutrale Mercuropyronitrat vor mir zu haben, wurde ich auch noch von anderer Richtung her gelenkt.



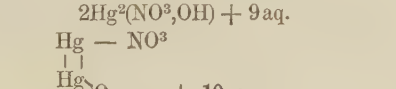
Der verehrte Referent dieser Arbeit, Herr Professor Dr. Claus, ist der Ansicht, dass bei den vorgeführten Salzen nicht zwischen den Salpetersäure-Molekülen die Verknüpfung statthat, sondern dass das zweiwerthige Quecksilberatom die Verknüpfung bewerkstelligt. Dementsprechend fasst er die basischen Salze auf (wie nachher weiter ausgeführt werden wird), als Vereinigungen von halbbasischem Mercuronitrat mit einer entsprechenden Molekülzahl von neutralem Mercuronitrat und nimmt an, dass die angelagerten Neutralsalzmoleküle, die Stelle von Krystallwassermolekülen in diesen Salzen vertreten.

Structurformeln der basischen Salze nach Claus.

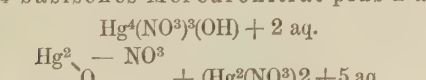
1. $^1/_2$ basisches Mercuronitrat plus 9 aqua.



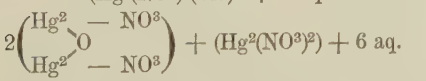
2. $^3/_4$ basisches Mercuronitrat plus 2 aq.



3. $^3/_5$ basisches Mercuronitrat plus 2 aq.



4. $^5/_8$ basisches Mercuronitrat plus 1 aq.



Es fiel mir der unregelmässige Krystallwassergehalt dieses durch constante analytische Zusammensetzung und Krystallform so wohl ausgesprochenen Salzes auf, der sich bei allen übrigen basischen Salzen, den Quecksilberatomen gegenüber, in einfachen Proportionen befand. Dies liess mich vermuthen, dass nicht neun, sondern zehn Krystallwassermoleküle vorhanden seien und dass dieses zehnte sich aus dem Hydratwasser resp. den Hydroxylgruppen ergänze, wodurch eine Verschiebung der Analyse nicht eintritt.

Beim Versuch, in der Formel diesen Wasseraustritt zu bewerkstelligen, kam ich auf die Formel des Pyronitrates.

Sehen wir uns nun das, bei der im Eingang vorgeführten Zerlegung des Neutralsalzes in halbbasisches Salz in Lösung gehende, $^3/_2$ saure Salz näher an.

Lassen wir in seinen Salzkörper auch die Elemente eines H^2O Moleküls eintreten, so erhalten wir:

5. $^5/_8$ basisches Mercuronitrat plus 4 aq.

$$Hg^8(NO^3)^5(OH)^3 + 4\ aq.$$

$$3\left(\begin{matrix} Hg^2 & - & NO^3 \\ & O & \\ Hg^2 & - & NO^3 \end{matrix}\right) + (Hg^2(NO^3)^2)^2 + 11\ aq.$$

6. $^6/_{11}$ basisches Mercuronitrat plus 10 aq.

$$Hg^{11}(NO^3)^6(OH)^5 + 10\ aq.$$

$$5\left(\begin{matrix} Hg^2 & - & NO^3 \\ & O & \\ Hg^2 & - & NO^3 \end{matrix}\right) + (Hg^2(NO^3)^2 + 25\ aq.$$

7. $^9/_{16}$ basischen Salze + 6 aq., + 8 aq., + 12 aq.

$$Hg^{16}(NO^3)^9(OH)^7 + 6\ aq.\ etc.$$

$$7\left(\begin{matrix} Hg^2 & - & NO^3 \\ & O & \\ Hg^2 & - & NO^3 \end{matrix}\right) + (Hg^2(NO^3)^2)^2 + 19\ aq. + 23\ aq. + 31\ aq.$$

Die Structur sämmtlicher basischen Salze würde sich nach der Claus'schen Ansicht höchst einfach und befriedigend erklären lassen, doch für die beiden, in deutlich ausgesprochener Krystallform erhaltenen sauren Salze wird sich dieselbe wohl nicht anwenden lassen.

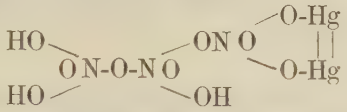
Der verehrte Referent hatte die Liebenswürdigkeit, mir trotz seiner Nichtübereinstimmung mit dieser Ansicht die Anpassung der vorgeführten Salze an die neuerdings entwickelte Theorie über condensirte Salpetersäureformen am Schlusse der Arbeit freizustellen.

$$(Hg^2(NO^3)^2NO^3H) + H^2O$$
$$= Hg^2H^3N^3O^{10}$$

Es wäre dies das $^5/_2$ saure Salz der Monotrihydroxylpyrosalpetersäure.

Diese Säure leitet sich von der Pyrosalpetersäare ab, indem eine der vier Hydroxylgruppen derselben durch 1 Molekül der Trihydroxylsalpetersäure ersetzt ist. (vid. Michaelis-Otto 1881. Bd. II pag. 629.)

Die Structur dieses Salzes wäre:



Die Zersetzung des Neutralsalzes durch Wasser lässt sich daher in diesem Fall durch folgende Formelgleichung klar ausdrücken:

$$4\ (Hg^2(NO^3)^2) + 3\ (H^2O)$$
$$= Hg^4N^2O^7 + 2\ (Hg^2H^3N^3O^{10}).$$

Die vollkommene Uebereinstimmung des $^1/_2$ basischen Mercuronitrates mit dem neutralen Pyronitrat ruft mir eine Reihe von Versuchen ins Gedächtniss, die ich in Stuttgart ausgeführt habe und die ich nicht umhin kann, an dieser Stelle kurz zu erwähnen. Ich fand damals für dieselben keinen genügenden Abschluss, wesshalb sie nicht weiter fortgesetzt wurden und unveröffentlicht blieben.

Ich bemühte mich damals, sauerstoffreichere Stickstoffsäuren darzustellen als die Salpetersäure ist, indem ich verschiedene sehr sauerstoffreiche Agentien auf Salpetersäure der verschiedensten Concentration einwirken liess.

Auf einem in besonderer Abhandlung erörtert werden sollenden Wege erhielt ich eine farblose Flüssigkeit, die im Dunkeln bei mittlerer Temperatur einige Tage haltbar war, Geruch nach Salpetersäure nicht besass, dagegen einen ganz eigenartigen, an Ozon erinnernden Geruch hatte. Das Verhalten dieser starken Säure wich von dem gewöhnlicher Salpetersäure ähnlicher Concentration bedeutend ab.

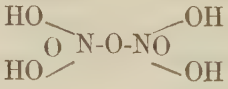
Besonders bemerkenswerth war das Verhalten dieser Säure gegen Metalle, vor Allem gegen Zink. Dasselbe wurde anfangs

weit weniger heftig angegriffen als von Salpetersäure, dabei war deutlich zu beobachten, dass sich das eingeworfene blanke Zinkkorn zunächst mit einer Schicht weissen Oxyds überzog, die sich eine ganze Zeitintervalle hielt, dann rasch gelöst wurde, sodass das Korn nun wieder ganz blank erschien, um sich wieder von Neuem mit einer Oxydschicht zu überziehen.

Dieser Vorgang wiederholte sich mehreremal in stets kürzer werden Zeitabschnitten, bis dann die Einwirkung immer heftiger wurde und sich die Lösung des Zinks, dann wie in gewöhnlicher Salpetersäure, ohne vorherige Oxydabscheidung vollzog.

Die zuerst gebildete Oxydschiedschicht war so bedeutend, dass wenn das Zinkkorn zur richtigen Zeit herausgenommen wurde, man durch Abspülen hinreichend Zinkoxyd erhielt, um dessen Identität nachzuweisen.

Ich kann mich heute des Gedankens nicht erwehren, dass ich damals eine sogenannte condensirte Salpetersäureform vor mir hatte, also wohl eine wässrige Lösung der Pyrosalpetersäure (wohl besser Pyrostickstoffsäure genannt?), oder eines ihrer Derivate.



Pyrostickstoffsäure.

Das knüpfende Sauerstoffatom wirkte wohl zunächst oxydirend auf das Zink, der hierdurch eintretende Zerfall lieferte schliesslich **wohl** gewöhnliche Salpetersäure, die nun als solche einwirkte[1]).

Die auf die verschiedenste Weise versuchte Bildung von Salzen lieferte stets nur einfache Nitrate[2]), infolgedessen ich damals unbefriedigt die Versuche aufgab.

---

[1]) Referent, Professor Claus, bemerkt — Wieso? Dann müsste sich ja H entwickeln!

[2]) Ueber eine stattgehabte Gasentwickelung findet sich in meinen Arbeitsnotizen von damals keine besondere Bemerkung, dass dieselbe jedoch

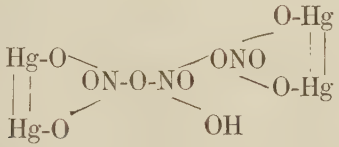
Nach einiger Zeit der Aufbewahrung, schneller im Lichte, ging die Säure in gewöhnliche Salpetersäure über.

Vielleicht gelingt die Darstellung der Pyrostickstoffsäure unschwer aus dem Mercurosalz. Rs.

Das $^3/_4$ basische Mecuronitrat stellt sich uns nach neuerer Ansicht dar.

$$(Hg^4\ (NO^3)^3,\ OH)$$
$$= (Hg^4\ N^3\ O^{10},\ H)$$

Structur.

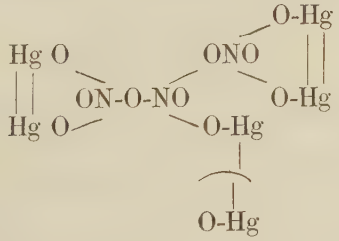


Es wäre also $^5/_4$ saures Mercuro-monotrihydroxylpyronitrat zu nennen.

Die basischen $^3/_5$ Salze wären nach neuerer Ansicht.

$$(Hg^5(NO^3)^3(OH)^2)$$
$$\text{minus } H^2\ O$$
$$= Hg^5\ N^3\ O^{10}$$

Structur.



---

anfangs sehr gering, später lebhaft stattgefunden hat, erinnere ich mich noch heute deutlich.

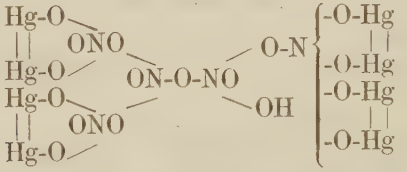
Die mit den Metallen K. Na. Ag. Cu. Fe. etc. versuchsweise dargestellten Salze sind leider auf ihre Gestalt etc. nicht näher untersucht worden. Da ich besondere Reactionen für diese Säure nicht kannte, stellte ich die bekannten Reactionen auf Salpetersäure an, die sie natürlich auch alle zeigten. Rs.

Sie wären also Neutrales Mercuromono-trihydroxylpyronitrat.

Die basischen $^{5}/_{8}$ Salze wären nach neuerer Ansicht.

$$(Hg^{8}(NO^{3})^{5}(OH)^{3})$$
$$\text{minus } H^{2}O$$
$$= Hg^{8}HN^{5}O^{17}$$

Structur.

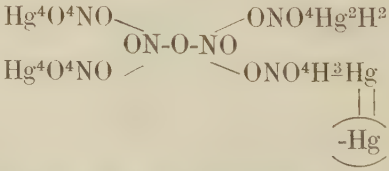


Sie wären somit die $^{9}/_{8}$ sauren Salze des Derivates der Pyrosalpetersäure, wo an Stelle zweier Hydroxylgruppen, zwei Trihydroxylsalpetersäurereste (besser wohl Orthostickstoffsäure genannt) und an Stelle der dritten Hydroxylgruppe, der Rest der Pentahydroxylsalpetersäure getreten sind, während die vierte Hydroxylgruppe intakt geblieben ist. Sie müssten also $^{9}/_{8}$ saures Mercuro-bi-trihydroxyl-monopentahydroxylpyronitrat bezeichnet werden.

Das basische $^{6}/_{11}$ Salz wäre aufzufassen.

$$Hg^{11}(NO^{3})^{6}(OH)^{5}$$
$$= Hg^{11}H^{5}N^{6}O^{23}$$

Structur.



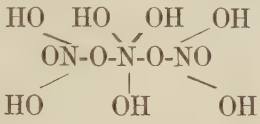
Wir hätten also hier ein Salz des Derivates der Pyrosalpetersäure, wo alle vier Hydroxylgruppen durch Reste der Pentahydroxylsalpetersäure vertreten sind.

Der 16 hydrische Säurekörper hat 11 H durch Hg ersetzt. Die Namenbildung müsste also lauten: $^{16}/_{11}$ saures Mercuro-tetra-penthydroxylpyronitrat.

Die basischen $^{9}/_{16}$ Salze würden sich nach neurer Auffassung folgendermassen betrachten lassen.

$$(Hg\ 16\ (NO^3)\ 9\ (OH)\ 7)$$
$$= (Hg^{16}\ N^9\ O^{34}\ H^7)$$

Wir müssen, um uns diese Salzgruppe nach neurer Ansicht formuliren zu können, folgende Kerngruppe annehmen.



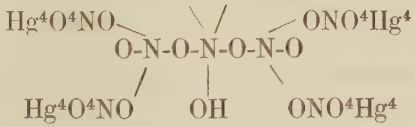
Sesquipyrosalpetersäure.

Die Möglichkeit dieser als Sesquipyrosalpetersäure zu bezeichnenden Gruppe angenommen, die der empirischen Formel ($N^3\ O^{11}\ H^7$) entspräche, müssten wir, um uns ein Formelbild vom Molekül der $^{9}/_{16}$ Salze zu machen, die folgenden Substitutionen vornehmen.

Die seitlichen vier Hydroxylgruppen sind durch Reste der Pentahydroxylsalpetersäure vertreten, während zwei der mittleren Hydroxylgruppen, durch je einen Rest der Tetrahydroxylsalpetersäure ersetzt ist. Die siebente Hydroxylgruppe ist intakt geblieben.

Die seitlichen 16 H (in Folge der Substitution) sind durch Hg' ersetzt.

Structur.

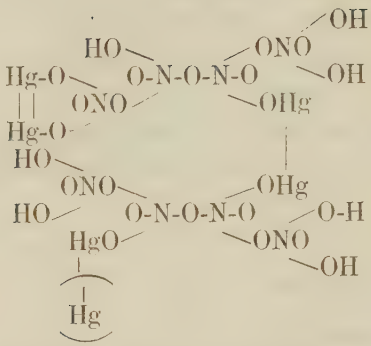


Betrachten wir nun die isolirt dargestellten sauren Salze, die jedenfalls zu den interessantesten Körpern dieser Abhandlung gehören, im Sinne der neueren Ansicht.

Saures $^{8}/_{5}$ Mercuronitrat.

$$(Hg'\ 5\ (NO^3)\ 8\ H^3)$$
$$\text{plus } 2\ (H^2O)$$
$$= (Hg^5\ H\ 7\ N\ 8\ O\ 26)$$

Structur.

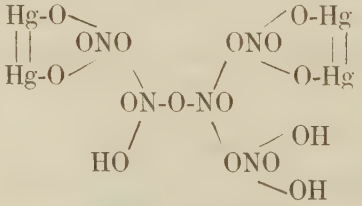


Es wäre dies das $^{12}/_{5}$ saure Salz des Ditrihydroxylpyrosalpetersäure Doppelmoleküls.

Das saure $^{5}/_{4}$ Mercuronitrat wäre nach neuerer Ansicht

$$(Hg^4(NO^3)^5H)$$
$$\text{plus } (H^2O)$$
$$= (Hg^4H^3N^5O^{16})$$

Structur.



Es wäre demnach $^{7}/_{4}$ saures Mercuro-tertrihydroxylpyronitrat.

Versuchen wir es allgemein, uns ein Bild von der Structur der in den Zerlegungswässern gelöst bleibenden sauren Salzen zu machen, so kann wohl angenommen werden, dass beim Zerfall der Neutralsalze durch Wasser die frei werdende Atomgruppe NO^3, sowie das gleichzeitig frei werdende H Atom, auf das nächstliegende Neutralsalzmolekül einwirken und mit demselben ein saures Salz bilden, welches in Lösung geht.

Wir hätten dann den schon pag. 72 und 73 erörterten Fall.

Wir sehen dort das $^5/_2$ saure Mercuromono-trihydroxyl-pyronitrat sich bilden und in Lösung gehn.

Es ist das ein Salz desselben Derivates der Pyrosalpetersäure, wie das durch Einengen von einem Liter Zerlegungswasser erhaltene Salz 17 (= $^3/_4$ basisches Salz + 2 aq.), welches nach neuerer Ansicht das $^5/_4$ saure Salz obiger Säure darstellt.

Diese Uebereinstimmung ist wohl als ein Beweis für die Bestätigung der oben entwickelten Annahmen zu betrachten.

Ich setze diese theoretische Studie nicht weiter fort, da dieselbe bis zur Herbeibringung weiteren Beweismaterials der Hauptsache nach doch nur rein hypothetischen Charakter hat.

Braunschweig, im December 1885.

Wilhelm Reuss.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei. Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

PIERER'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI. STEPHAN GEIBEL & CO. IN ALTENBURG.